

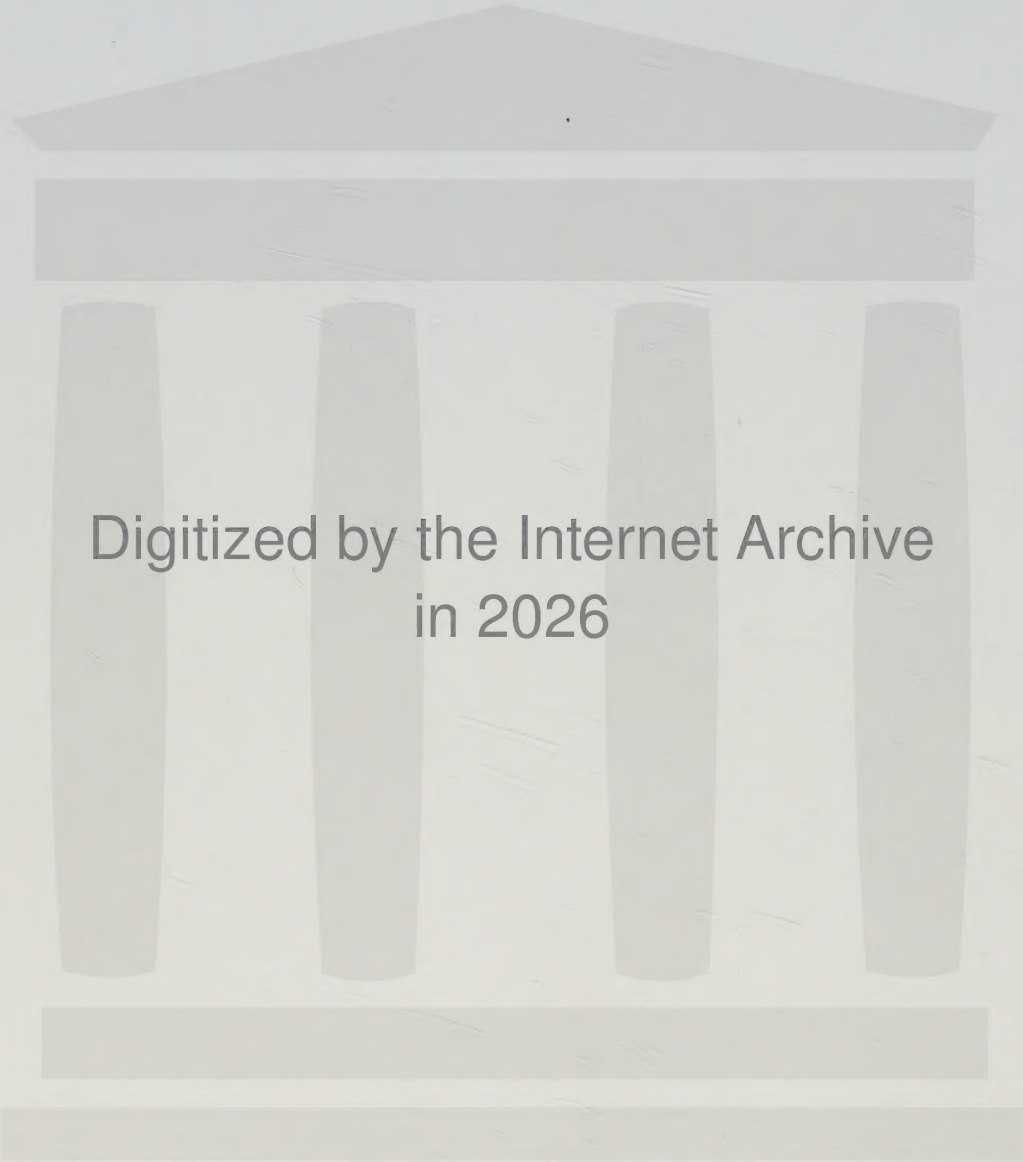
Herstellung und Untersuchung von Silbergalliumsulfid-Schichten für die Anwendung als Photoleiter

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Hilmar von Campe
aus Uelzen

Frankfurt am Main, 1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550809_0023

Herstellung und Untersuchung von Silbergalliumsulfid-Schichten für die Anwendung als Photoleiter

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Hilmar von Campe
aus Uelzen

Frankfurt am Main, 1982



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der
Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. R. Dreizler

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. J. Hesse

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. W. Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1982

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Ausgangspunkt und Zielsetzung dieser Arbeit	1
3. Stand der Forschung auf dem Gebiet ternärer I-III-VI ₂ -Verbindungen	5
3.1 Verfahren zur Herstellung anderer I-III-VI ₂ -Schichten	7
3.2 Optische Eigenschaften und Bandstruktur	8
3.2.1 Doppelbrechung und optische Aktivität	9
3.2.2 Bandstruktur	10
3.3 Elektrische Eigenschaften von AgGaS ₂	19
4. Aufbau und Durchführung der Experimente	19
4.1 Auswahl der Herstellungsmethode	19
4.2 Flash-Verdampfung	21
4.3 Kathodenzerstäubung	28
4.4 Einzelquellenverdampfung	29
4.5 Nachbehandlung der Schichten durch Tempern	30
4.6 Rasterelektronenmikroskopie und Analyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde	30
4.7 Röntgenstrukturanalyse	31
4.8 Thermowaage-Messungen	32
4.9 Atomabsorptionsspektroskopie	32
4.10 Transmissionsmessungen	33
4.11 Messung von Dunkelstrom und Photostrom	34
5. Ergebnisse	36
5.1 Wachstum und Struktur der Schichten bei Flash-Verdampfung	36
5.1.1 Amorphe Phase	38
5.1.2 Kristalline Fremdphasen	39
5.1.3 Chalkopyrit-Phase	43
5.2 Wachstum und Struktur von AgGaS ₂ -Schichten bei thermischer Verdampfung aus einem Schiffchen	45
5.3 Wachstum und Struktur aufgestäubter Schichten	47
5.4 Kristallisation und Reaktion bei Nachbehandlungs- versuchen	50
5.5 Experimente zur chemischen Zusammensetzung	57

	Seite
5.5.1 Schwefelverluste bei der Kristallisation amorpher Schichten	59
5.5.2 Chemische Zusammensetzung (Atomabsorptions-spektroskopie)	61
5.6 Optische Absorption von AgGaS_2	63
5.7 Elektrische und photoelektrische Eigenschaften von AgGaS_2 -Schichten	69
5.7.1 Nachbehandelte Schichten	71
5.7.2 Polykristallin gewachsene Schichten	76
6. Diskussion	78
6.1 Modellvorstellungen zum Schichtwachstum	78
6.2 Diskussion des Verlaufs der Absorptionskonstanten von AgGaS_2 in Abhängigkeit von der Photonenenergie in Nähe und oberhalb der Energielücke	87
6.3 Interpretation der elektrischen Eigenschaften	92
6.4 Stand und Entwicklungsmöglichkeiten aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit	96
7. Zusammenfassung	102
8. Anhang	106
8.1 Einfluß der Wärmeabstrahlung des Verdampferschiffchens und des Wärmeübergangs vom Substrat zum Substratofen auf die Temperatur der Substratoberfläche und das Schichtwachstum in der Flash-Verdampfungsanlage	106
8.1.1 Temperatur der Verdampferquelle	106
8.1.2 Temperatur der Substratoberfläche	107
8.1.3 Schichtwachstum bei unbeheiztem Substrat	110
8.2 Auswertung der Röntgenbeugungsspektren kristalliner Phasen	111
8.2.1 Ag_7Ga_3 -Legierung (ζ' -Phase)	111
8.2.2 Mehrphasige Ag-Ga-S-Aufdampfschicht	111
8.2.3 AgGaS_2 -Schichten	113
8.3 Linienverbreiterung der Röntgenreflexe	119
8.4 Gültigkeitsbereich der Transmissionsformeln, Genauigkeit der Absorptionskonstanten und Falschlichtkorrektur	122
Literaturhinweise	128
Danksagung	134
Lebenslauf	135

1. Einleitung

Der innere Photoeffekt, d.h. die Anregung frei beweglicher Ladungsträger bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Kristall, ist die Ursache der Photoleitfähigkeit, die man in Halbleitern und Isolatoren beobachtet. Diese Festkörpereigenschaft wird technisch genutzt. Photoleitende Materialien finden ihre Anwendung beim Bau von Strahlungsdetektoren, lichtempfindlichen Schaltern, in der Elektrophotographie, in der Fernsehaufnahmetechnik (Vidicon) sowie allgemein in Systemen zur Bildverstärkung, Bildspeicherung und Bildwandlung.

In dieser Arbeit wird zum ersten Mal über die Herstellung und Untersuchung der Photoleitung dünner Silbergalliumsulfid (AgGaS_2)-Schichten berichtet. Die Photoleitungseigenschaften von AgGaS_2 -Einkristallen weisen dieses Material besonders für Anwendungen im Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums aus, wie zum Beispiel in der Elektrophotographie (1). In den heute gebräuchlichen Kopiermaschinen, die zum Teil nach dem Xeroxverfahren arbeiten, kommt der Photoleiterschicht die Aufgabe zu, ein optisches Bild in ein elektrisches Ladungsbild umzuwandeln. Zur Zeit werden dazu amorphe Selenschichten benutzt, deren verminderte Rotempfindlichkeit sich jedoch nachteilig auf die Qualität einer Kopie auswirkt. Zur Verbesserung der Reproduktion werden Photoleiter mit panchromatischer Photoempfindlichkeit bei zugleich hohem spezifischen Dunkelwiderstand ($\rho_D \geq 10^{12} \Omega \text{ cm}$) gesucht. Deshalb sind heute auch noch andere Materialien im Gespräch: organische Substanzen auf der Basis von Polyvinylkarbazol (PVK) sensibilisiert mit einem Farbstoff (Trinitro-Fluorenon, TNF), amorphes Silizium oder polykristalline Schichten der II-VI-Verbindungen. Bei der zuletzt erwähnten Materialklasse läßt sich das Maximum der Photoempfindlichkeit in Mischkristallen, etwa der Zusammensetzung $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Se}$ oder $\text{CdS}_{1-z}\text{Se}_z$, durch Variation des Molenbruchs einstellen.

2. Ausgangspunkt und Zielsetzung dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung eines neuen Materials, AgGaS_2 , auf seine Eignung für Photoleiteranwendungen. Anlaß dazu gaben frühere,

bisher unveröffentlichte Voruntersuchungen an Einkristallen, die nach dem Bridgman-Verfahren aus einer nahezu stöchiometrischen Schmelze (2, 3) gezüchtet wurden. Diese Kristalle besaßen interessante Photoleitereigenschaften bei Raumtemperatur:

Dunkelwiderstand	$10^8 \Omega \text{ cm} \leq \rho_D \leq 10^{12} \Omega \text{ cm}$	(4),
Durchschlagsfeldstärke	$> 150 \text{ kV/cm}$	(5).

Die folgenden Daten wurden unter Belichtung bei einer Intensität von $100 \mu\text{W/cm}^2$, einer Wellenlänge von 465 nm und einer Spannung von 20 V gemessen. Aus Messungen an drei unorientierten Kristallen wurden jeweils die besten Werte ausgesucht:

Verhältnis von Hellwiderstand

zu Dunkelwiderstand	$\rho_{\text{Ph}} / \rho_D \approx 10^{-4}$	(5),
---------------------	---	------

Anstiegszeit des Photostroms auf 90% des Endwertes	5 ms	(5),
--	------	------

Abklingzeit des Photostroms auf 10% des Endwertes	4 ms	(5).
---	------	------

AgGaS₂- und auch AgGaSe₂-Kristalle besitzen einen hohen spezifischen Dunkelwiderstand (4). Bei beiden Materialien besteht außerdem eine starke Tendenz, sich einer gewollten, durch Nachbehandlung in Vakuum oder Schwefelatmosphäre oder durch Fremddotierung herbeigeführten Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zu widersetzen (6). Vom Standpunkt der Photoleitung aus betrachtet ist dieses Verhalten von großem Vorteil, weil beim Herstellungsprozeß eventuell eingeführte, geringe Abweichungen von der Stöchiometrie (Schwefeldefizit) oder Verunreinigungen keinen drastischen Einfluß auf die Höhe des Dunkelwiderstandes erwarten lassen. Hierin unterscheidet sich AgGaS₂ zum Beispiel von Cd_{1-x}Zn_xS, das nur unter Zugabe von Schwefel in richtiger Dosierung genügend hochohmig hergestellt werden kann.

Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Materialien ist die offenbar hohe Durchschlagsfeldstärke von AgGaS₂. Manche Anwendungen erfordern dünne Photoleiterschichten, bei denen Spannungen in normaler Größenordnung bereits hohe elektrische Feldstärken hervorrufen. Die Spannungsfestigkeit von Photoleitermaterialien spielt auch in der Elektrophotographie

eine Rolle, da hierdurch Menge der aufgetragenen Oberflächenladungen und Photoempfindlichkeit begrenzt werden können.

Die hohe Photoempfindlichkeit von AgGaS_2 äußert sich in einem Anstieg der Leitfähigkeit um vier Größenordnungen bei einer Einstrahlintensität von $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und einer Wellenlänge von 465 nm. Dunkel- und Photo-strom hängen (bei ausreichend hohen Meßspannungen) linear von der anliegenden Spannung ab. Die auf die Stromstärke im Photoleitungsmaximum normierten Spektren aller drei Kristallproben sind in Abb. 1 wiedergegeben. Das Maximum der Photoleitung von AgGaS_2 liegt in der Nähe der Bandlückenenergie von 2,69 eV (461 nm) und damit im blauen Spektralbereich. Durch Mischkristallbildung mit AgGaSe_2 , welches eine Bandlücke von 1,8 eV (690 nm), also im Roten, besitzt, sonst aber vergleichbare hochisolierende Eigenschaften im Dunkeln zeigt, ließe sich das Maximum

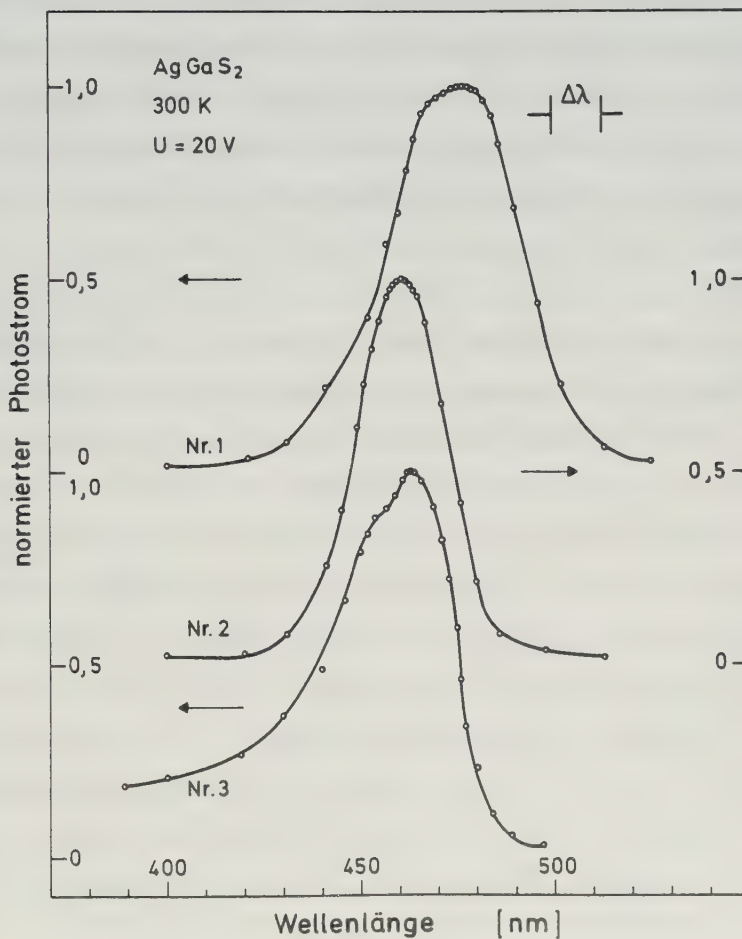


Abb. 1: Normierte Photoleitungsspektren dreier unorientierter AgGaS_2 -Einkristallproben bei 300 K.

der Photoempfindlichkeit für jede Wellenlänge im Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums einstellen. AgGaS_2 und AgGaSe_2 bilden darüber hinaus ein lückenloses Mischkristallsystem (7,8). Absorptionsmessungen an $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ -Mischkristallen (7) ergaben für parallel zur optischen Achse polarisiertes Licht einen linearen Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionskante und dem Molenbruch x . Man kann also mit einem einzigen Mischkristallsystem beinahe den gesamten sichtbaren Spektralbereich erfassen.

Die kurzen Anstiegs- und Abklingzeiten des Photostroms im Bereich einiger Millisekunden (Intensität $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) lassen AgGaS_2 auch für solche Anwendungen interessant erscheinen, bei denen es auf schnelles Ansprechen des Photoleiters ankommt.

Aus einer Untersuchung der Photoleitung in AgGaS_2 und AgGaSe_2 , deren Entwicklung sich gegenwärtig noch im Anfangsstadium befindet, können sich Anstöße für den technischen Einsatz hochohmiger I-III-VI₂-Verbindungen ergeben. Doch findet sich unseres Wissens bisher nirgendwo in der Literatur ein Hinweis auf die mögliche technische Bedeutung dieser Materialien.

Trotzdem war es nicht unser Ziel, die Photoleitung in Einkristallen zu untersuchen; denn eine effiziente Anwendbarkeit setzt voraus, daß diese Materialien in Form dünner Schichten mit den geforderten photoleitenden Eigenschaften auf geeigneten Substraten in einem kostengünstigen Verfahren herstellbar sind. Das Hauptziel dieser Arbeit war deshalb, die bisher nicht untersuchte Frage der Dünnschichtpräparation bei einer dieser Verbindungen, AgGaS_2 , zu klären und die Tauglichkeit solcher Schichten im Hinblick auf ihre Photoleitfähigkeit zu überprüfen. Als Aufgabe stellte sich somit die Untersuchung und Gegenüberstellung geeigneter Herstellungsverfahren, wobei der Analyse der auftretenden Phasen und Kristallstrukturen besondere Bedeutung zukam. Zum Zwecke des Vergleichs mit Einkristallen wurden Absorptionsmessungen oberhalb der Bandlücke an Schichten und Einkristallen durchgeführt. Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der Schichten sollte der Einfluß des Herstellungsprozesses auf die für die Anwendung wichtigen

Parameter spezifischer Dunkelwiderstand, Durchschlagsfeldstärke und Photoleitfähigkeit untersucht werden.

3. Stand der Forschung auf dem Gebiet ternärer I-III-VI₂-Verbindungen

Silbergalliumsulfid (AgGaS₂) gehört zur Gruppe der I-III-VI₂-Verbindungen mit Chalkopyrit-Struktur, die man als ternäre Analogverbindungen zu den II-VI-Verbindungen mit Zinkblende-Struktur auffassen kann. Ersetzt man nämlich zwei Metallionen der Gruppe II durch je ein Metallion der Gruppen I und III des Periodensystems, so erhält man eine Verbindung, von der aufgrund der elektronischen Struktur (mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Einzelatom = 4, wie bei Si) wieder ähnliche physikalische Eigenschaften zu erwarten sind. Die meisten I-III-VI₂-Verbindungen besitzen (wie auch AgGaS₂) Chalkopyrit-Struktur *), eine der Zinkblende verwandte Struktur. Aus der wechselseitigen Anordnung der Metallionen im Kristallgitter (Abb. 2) ergibt sich ungefähr eine Verdoppelung des Volumens der Elementarzelle in < 001 >-Richtung (kristallographische c-Achse) im Vergleich zur kubischen Elementarzelle. Die Chalkopyrit-Zelle ist also tetragonal und gehört zur Raumgruppe I $\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12} , Punktgruppe $\bar{4}2m$ oder D_{2d}). Die verschiedenen starken Anziehungskräfte zwischen den Molekülen I-VI und III-VI bewirken eine leichte Verschiebung der Anionen aus ihrer Lage im unverzerrten Gitter. Daraus resultiert makroskopisch eine Stauchung der Elementarzelle in < 001 >-Richtung (tetragonale Kompression, $c < 2a$ für AgGaS₂).

Verbindungen mit Chalkopyrit-Struktur erlangten im Laufe der siebziger Jahre ihre Bedeutung für Anwendungen auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik (9), nachdem Fortschritte bei der Zucht großer, transparenter Einkristalle erzielt worden waren. Unter ihnen besitzt AgGaS₂ die höchsten nichtlinear optischen Koeffizienten und zeigt starke Doppelbrechung aufgrund seiner verzerrten, tetragonalen Elementarzelle. Deswegen eignet sich dieses Material sehr gut für den Bau optischer parametrischer Oszillatoren (OPO) zur Umwandlung von Laserlicht in kohä-

*) Chalkopyrit = CuFeS₂

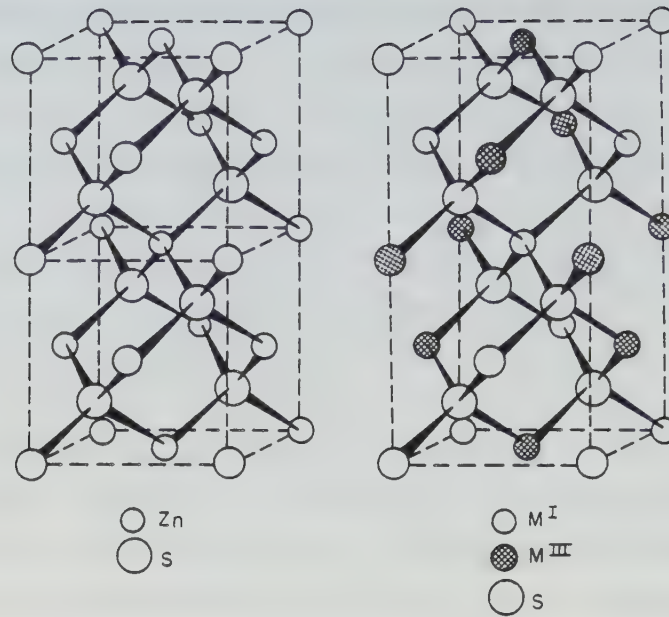


Abb. 2: Vergleich der Elementarzellen der Zinkblende- und Chalkopyrit-Struktur, aus (9).

rente Strahlung mit durchstimmbarer Frequenz für Anwendungen im Infrarot-Bereich.

Ebenso interessierte man sich für die elektrischen Eigenschaften, vor allem der I-III-VI₂-Verbindungen auf Cu-Basis und der II-IV-V₂-Verbindungen, für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente wie Gleichstrom-Elektrolumineszenzdioden und photovoltaische Detektoren. Einen Überblick über die Entwicklung auf dem Stand des Jahres 1977 gibt Wagner (10, 11).

In den Abschnitten 3.1 bis 3.3 werden die heute bekannten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der ternären Chalkopyrit-Verbindungen zusammengestellt, sofern sie im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen und als Grundlage für die Interpretation der Meßergebnisse vorausgesetzt werden müssen. Die Darstellung gibt eine Übersicht über die gegenwärtig stattfindende Entwicklung von Verfahren zur Dünnschichtherstellung, danach eine ausführlichere Beschreibung der optischen Eigenschaften von Kristallen und ihrer Bandstruktur. Die bisher kaum untersuchten elektrischen Eigenschaften von AgGaS₂ sollen hier nur kurz angesprochen werden.

3.1 Verfahren zur Herstellung anderer I-III-VI₂-Schichten

Etwa zur gleichen Zeit mit Beginn der eigenen Experimente wurden in steigendem Maße auch andere Arbeiten über die Herstellung von I-III-VI₂-Verbindungen in Form dünner Schichten veröffentlicht. Die Aktivitäten beschränkten sich jedoch auf die für Anwendungen im optoelektronischen Bereich interessanten Cu-III-VI₂-Materialien. Zur Präparation der Schichten dienten die heute üblichen Verfahren, thermische Verdampfung aus einer oder mehreren Quellen (12 - 17), Flash-Verdampfung (13, 18 - 30), Molekularstrahlepitaxie (31), Kathodenzerstäubung (32 - 36) und Spray-Techniken (37 - 40). Während zu Kathodenzerstäubungs- und Sprühverfahren bisher relativ wenig Berichte vorliegen, erschienen im Laufe der Anfertigung dieser Arbeit immer wieder neue Veröffentlichungen, welche die Aufdampfmethoden im Vakuum betrafen. Diese Tatsache deutet auf das große Interesse an ternären Substanzen hin, das im Zuge einer besseren Beherrschung der Präparationsmethoden ständig wächst.

Mit dem Flash-Verfahren wurden bereits bemerkenswerte Ergebnisse erzielt. Die Palette reichte von der Herstellung amorpher (25) oder stöchiometrisch zusammengesetzter, einphasiger polykristalliner Filme auf (amorphen) Glassubstraten (19, 20, 22, 27, 29) bis zur Epitaxie einkristalliner Schichten auf den {111}-Flächen orientierter Ge- und GaAs-Substrate (18, 23, 24, 26, 28, 30). Die Qualität polykristalliner Schichten erlaubte die Bestimmung optischer Übergänge aus dem Verlauf der Absorptionskonstanten oberhalb der Bandlückenenergie für CuInS₂ (19), CuInSe₂ (22), CuGaSe₂ (27) und CuGaTe₂ (29). Dagegen enthielten Filme, die nach herkömmlicher Art durch thermisches Verdampfen aus einer Einzelquelle hergestellt wurden, mitunter Fremdphasen. Tomlinson et al. (41) untersuchten die chemische Zusammensetzung von CuInSe₂-Filmen in Abhängigkeit von der Temperatur der Verdampferquelle. Daneben besitzt auch die Substrattemperatur großen Einfluß auf die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung. Nur in einem Fall wurde über Herstellungsprobleme von CuInS₂-Schichten durch Fremdphasen beim Flash-Verfahren berichtet (13).

Zur Herstellung von CuInS₂- und CuInSe₂-Schichten mit Hilfe der

Kathodenzerstäubung wurden zwei grundsätzlich verschiedene Wege beschritten. Im ersten Fall (32, 33) wurde zunächst eine Cu:In (1:1)-Legierung auf ein Substrat gebracht. Danach wurde die Legierungsschicht durch Reaktion mit H_2S bei 400°C in das ternäre Sulfid umgewandelt. Der zweite Weg (34 - 36) bestand in der direkten Zerstäubung eines vorreagierten und kaltgepreßten CuInS_2 -bzw. CuInSe_2 -Targets. Geometrische Abmessungen (34) und Kornstruktur des Targets (35, 36) besaßen großen Einfluß auf die Stöchiometrie der Schichten. Bei niedrigen Substrattemperaturen ($T_S = 20^\circ\text{C}$) wuchsen amorphe Schichten (36), während für $T_S > 50^\circ\text{C}$ polykristallines Wachstum einsetzte. Im Temperaturbereich von 50°C bis 300°C kristallisierten die Schichten in einer ungeordneten Zinkblendestruktur, bei der die Atome Cu und In statistisch auf die Gitterplätze der Metallionen verteilt sind. Oberhalb von 450°C bildete sich die geordnete Chalkopyrit-Struktur. Diese Erscheinung stand im Gegensatz zu Beobachtungen beim epitaktischen Wachstum einkristalliner Schichten (18, 23, 24, 28) auf orientierten Substraten, wo die ungeordnete Zb-Phase bei höheren Temperaturen auftrat als die Ch-Phase.

Spray-Pyrolyse-Verfahren stehen noch ganz am Anfang ihrer Entwicklung. Die Filme wurden durch Aufsprühen einer wäßrigen Lösung, die alle Ionen der gewünschten ternären Verbindung in geeigneter Konzentration enthielt, auf großflächige Glassubstrate hergestellt (37 - 40). Auffälligstes Merkmal der Schichten war ihre ungeordnete Struktur, die sich im bevorzugten Auftreten der Zinkblende- anstelle der sonst üblichen Chalkopyrit-Struktur äußerte. Bei AgInS_2 (40) fand man allerdings eine orthorhombische Phase. Die veröffentlichten Daten (Oberflächenbilder, Kornstruktur, Transmissionsspektren und Beweglichkeiten) lassen auf eine erheblich schlechtere Qualität der Filme im Vergleich zu Aufdampf- und Sputterschichten schließen.

3.2 Optische Eigenschaften und Bandstruktur

Die vielversprechenden technischen Einsatzmöglichkeiten der Chalkopyrite führten zur Zucht großer, perfekter Einkristalle. Die Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften lieferte interessante Aussagen zur Kristalloptik und Bandstruktur dieser neuartigen Festkörper, die in diesem

Kapitel zusammengestellt werden sollen. Sie sind für eine Interpretation der Absorption dünner AgGaS_2 -Schichten und Einkristalle von grundlegendem theoretischen Interesse.

3.2.1 Doppelbrechung und optische Aktivität

Kristalle mit Chalkopyrit-Struktur zeigen Doppelbrechung (42) und optische Aktivität (43, 44). Beide Phänomene müssen bei Absorptionsmessungen berücksichtigt werden.

Doppelbrechung: Aufgrund seiner tetragonalen Elementarzelle ist AgGaS_2 ein einachsig doppelbrechendes Material. Die optische c-Achse fällt mit der kristallographischen c-Achse ($\langle 001 \rangle$ - Richtung) zusammen. Der Brechungsindex bei Raumtemperatur wurde für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl bestimmt (42). Die Absorptionskante für den außerordentlichen Strahl ($E \parallel c$) liegt bei kleineren Photonenenergien als für den ordentlichen Strahl ($E \perp c$) (44). Die Absorptionskonstanten müssen mit parallel und senkrecht zur c-Achse polarisiertem Licht gemessen werden.

Optische Aktivität: Das Kristallgitter von AgGaS_2 besitzt die Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe $I\bar{4}2d$. Als Folge der tetraedrischen Anordnung seiner Atome gibt es keine Inversionssymmetrie. Es besitzt lediglich parallel zu den $\{110\}$ -Ebenen liegende Gleitspiegelebenen (45). Inversion und Spiegelung an einer Ebene sind Symmetrioperationen, die eine Rechtsschraube in eine Linksschraube abbilden. In Kristallen mit Inversionszentrum gibt es daher keine optische Aktivität. Wie sich die Symmetrie des Chalkopyrit-Gitters auf die Drehung der Polarisationssebene auswirkt, sollen nachfolgende Überlegungen verdeutlichen: Eine linear polarisierte Lichtwelle breitet sich in Richtung ihres k -Vektors im Kristall aus. Existiert für diese Richtung eine der beiden genannten Operationen, die das Gitter invariant lassen, so erhält man bei Zerlegung des E -Vektors in rechts und links zirkular polarisierte Komponenten dieselbe Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld und den Kristallelektronen, unabhängig von der Drehrichtung. In der tetragonalen Chalkopyrit-Struktur steht die $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht auf den $\{110\}$ -Flächen, und daher bleibt die Polarisationssebene beim Fortschreiten einer Lichtwelle in

dieser Richtung erhalten. Auch bei Ausbreitung von Licht in Richtung der c -Achse ($k \parallel c \rightarrow E \perp c$, ordentlicher Strahl) verschwindet die Drehung der Polarisationssebene, weil die Phasengeschwindigkeit für alle Polarisationsrichtungen von E dieselbe ist. Demzufolge wird auch für alle Richtungen, bei denen k in der $\{110\}$ -Ebene liegt, die Polarisationssebene nicht gedreht, denn k kann in zwei Komponenten $k_1 \parallel c$ und $k_2 \parallel \langle 110 \rangle$ zerlegt werden und besitzt dann keine Komponente senkrecht dazu *). Am stärksten tritt die Drehung der Polarisationssebene bei Lichtausbreitung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung in Erscheinung. Anderson et al. (44) messen für diese Richtung bei 300K Drehwinkel von $500^\circ/\text{mm}$ bis $700^\circ/\text{mm}$ in einem schmalen Wellenlängenbereich von 490 nm bis 500 nm.

3.2.2 Bandstruktur

Für die Bewertung der Absorptionskurven ist es auch erforderlich, Untersuchungsergebnisse zur Bandstruktur heranzuziehen. Es handelt sich hierbei vorwiegend um Aussagen im Bereich tiefer Temperaturen, da die beobachteten Strukturen oberhalb von 150K verschwinden. An dieser Stelle soll das gegenwärtige Bild (9) über die optischen und elektronischen Eigenschaften von AgGaS_2 zusammengestellt werden, das wir brauchen, um die an Kristallen und Schichten gemessenen Kurven zu verstehen.

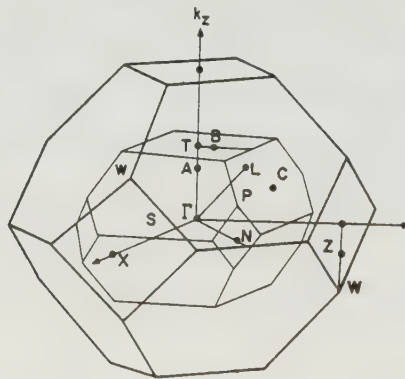


Abb. 3: Vergleich der Brillouin-Zonen des Zinkblende- und des Chalkopyritgitters, aus (9).

*) Das ist wichtig, weil aus der Dampfphase gezogene AgGaS_2 -Kristalle oft große, natürlich gewachsene $\{112\}$ -Flächen besitzen, an denen Absorptionsmessungen bei senkrechter Inzidenz ($k \perp \{112\}$) durchgeführt wurden.

Die einfachste Näherung für die Bandstruktur erhält man, indem man das Bändermodell der binären (Zinkblende-) Analogverbindung in die Brillouin-Zone der Chalkopyrit-Struktur einbettet. Ihre Größe und Form im Vergleich zur Brillouin-Zone der Zinkblende-Struktur ist aus Abb. 3 ersichtlich. Besonders hervorzuheben ist, daß beim Übergang zur Ch-Struktur die drei äquivalenten X-Punkte in den Γ -Punkt und den T-Punkt übergehen. Weitreichendste Konsequenz dieser Transformation ist die Beobachtung pseudodirekter Bandlücken (9) *) bei den II-IV-V₂-Verbindungen. Auch zur Herleitung der Bandstruktur der I-III-VI₂-Verbindungen am Γ -Punkt geht man von einem direkten Halbleiter mit Zinkblende-Struktur aus. Bei diesen Verbindungen besitzt das Leitungsband (Γ_1) s-förmigen Charakter, das Valenzband (Γ_{15}) ist p-förmig und dreifach entartet. Aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen mit dem nicht-kubischen Kristallfeld spaltet das Valenzband beim Übergang von der Zinkblende- in die Chalkopyrit-Struktur auf. Die parallel zur z-Achse (c-Achse) gerichtete Komponente der p-Funktion besitzt in der Punktgruppe D_{2d} die Darstellung Γ_4 , die x- und y-Komponenten bilden ein zweifach entartetes Valenzband Γ_5 . Das s-Band erhält die Darstellung Γ_1 . Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung wird die zweifache Entartung des Valenzbandes Γ_5 aufgehoben. Es spaltet nochmals in zwei Bänder Γ_6 und Γ_7 auf.

*) Ein Beispiel ist ZnGeP₂, die ternäre Analogverbindung zu GaP, einem indirekten Halbleiter mit dem Leitungsbandminimum am X-Punkt und dem Valenzbandmaximum am Γ -Punkt. Beim Übergang zur Chalkopyrit-Struktur erscheint nun das Minimum des Leitungsbandes am Γ -Punkt und am T-Punkt. Auf diese Weise entsteht eine direkte Bandlücke, die in ZnGeP₂ auch beobachtet wird. Die Bezeichnung "pseudodirekt" erinnert an diesen Zusammenhang zwischen der direkten Bandstruktur der ternären und der indirekten Bandstruktur der binären Analogverbindung.

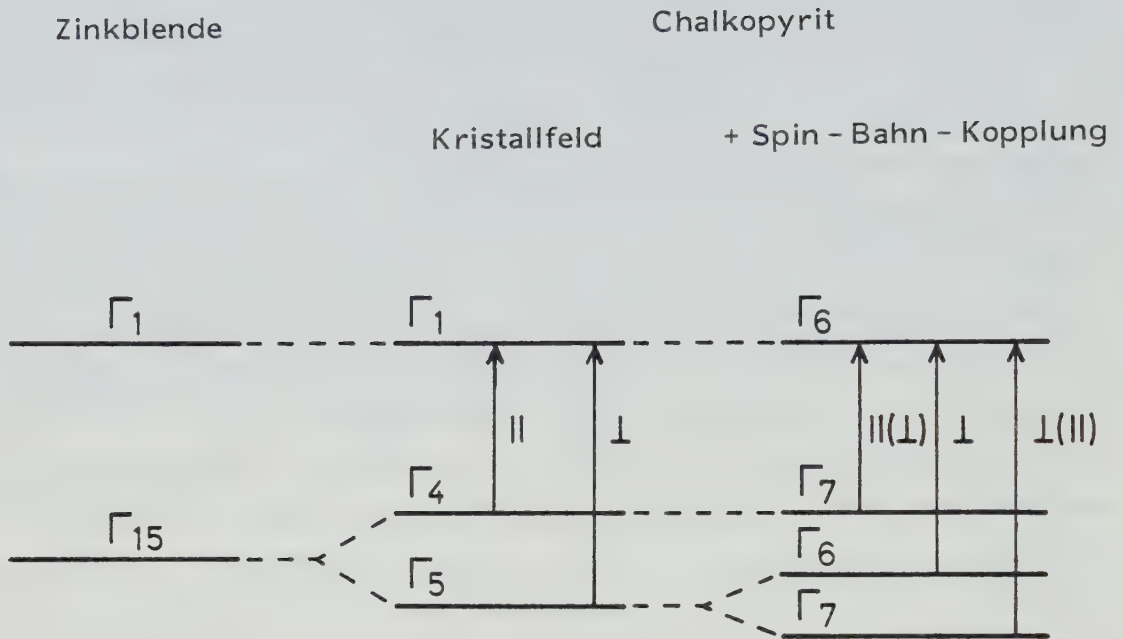


Abb. 4 : Aufspaltung der obersten Valenzbänder am Γ -Punkt und Auswahlregeln für Dipolübergänge in der Chalkopyrit-Struktur.

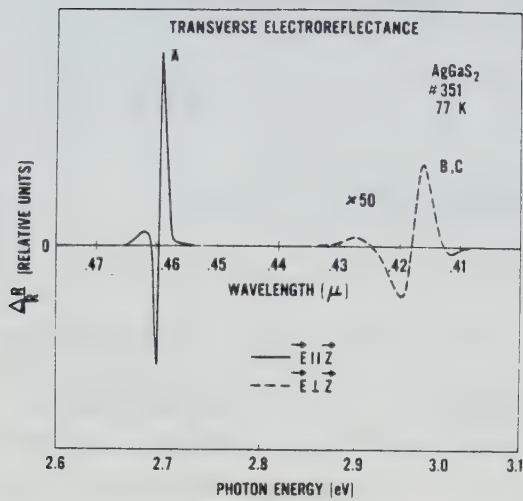
Wichtig für die Interpretation der Absorptionskurven sind die Auswahlregeln für Dipolübergänge in der Punktgruppe D_{2d} . Nach der Gruppentheorie können unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung Dipolübergänge zwischen zwei Zuständen ψ_i und ψ_k nur stattfinden, wenn das direkte Produkt aus den Darstellungen des Hamilton-Operators der elektromagnetischen Welle Γ_H und des einen Zustandes Γ_i die Darstellung Γ_k des anderen Zustandes enthält, d.h. wenn gilt $\Gamma_H \otimes \Gamma_i = \Gamma_k$. Für parallel zu den Kristallachsen polarisiertes Licht transformiert der Hamilton-Operator wie die Achsen selbst, d.h. für $E \parallel z$ wird $\Gamma_H = \Gamma_4$, und für $E \perp z$ wird $\Gamma_H = \Gamma_5$ in der Punktgruppe D_{2d} . Die Auswahlregeln für Dipolübergänge in allen 32 Punktgruppen wurden bei Koster et al. (46) zusammengestellt. Sie lauten in der Punktgruppe D_{2d} ohne und mit Berücksichtigung des Spins:

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_4 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_4 \\ \Gamma_5 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_5 \end{array} \right\} \text{ ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung}$$

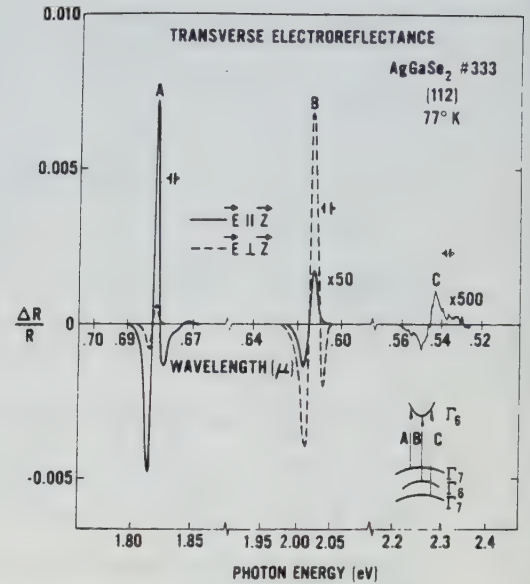
$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_4 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_7 \\ \Gamma_5 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_7 \end{array} \right\} \text{ mit Spin-Bahn-Wechselwirkung}$$

Für die Polarisationsrichtung $E \parallel z$ ($\equiv E \parallel c$) sind also nur Übergänge von $\Gamma_4 \rightleftharpoons \Gamma_1$ (bzw. $\Gamma_6 \rightleftharpoons \Gamma_7$) erlaubt, für $E \perp z$ ($\equiv E \perp c$) sind nur Übergänge von $\Gamma_5 \rightleftharpoons \Gamma_1$ (bzw. $\Gamma_6 \rightleftharpoons \Gamma_7$ und $\Gamma_6 \rightleftharpoons \Gamma_6$) erlaubt. Die Aufspaltung der obersten Valenzbänder am Γ -Punkt der Brillouin-Zone der Chalkopyrit-Struktur und die erlaubten optischen Übergänge zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband sind in Abb. 4 dargestellt.

Die Richtigkeit dieses aus einer analogen Zinkblende-Verbindung abgeleiteten Bändermodells wird durch Bandstruktur-Rechnungen (47, 48) und optische Reflexions- bzw. Elektreflexionsmessungen an vielen I-III-VI₂-Verbindungen bestätigt. Tell et al. (49) sehen z.B. in Elektreflexionsmessungen bei 77 K an AgGaSe₂ drei Strukturen, die mit A, B und C bezeichnet wurden. Sie gehören zu den optischen Übergängen zwischen den drei obersten durch Einflüsse des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Valenzbändern und dem Leitungsband. Die Spektren sind in Abb. 5 a gezeigt. Die Auswahlregeln werden bestätigt, obwohl für $E \parallel z$ wegen der {112}-Orientierung der Probenfläche nur 2/3 der Intensität parallel und 1/3 senkrecht zu z polarisiert ist. Die Auswahlregeln für den C-Peak ließen sich wegen seiner geringen Intensität nicht ermitteln. In den Elektreflexionsspektren für AgGaS₂ sind nur zwei Strukturen bei 2,70 eV (A-Peak) und 2,98 eV (B, C-Peak) sichtbar. Tell et al. (49) führen dies darauf zurück, daß die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung verursachte Trennung der beiden unteren Valenzbänder kleiner ist als die Linienbreite und daher B- und C-Peak gemeinsam zur Struktur bei 2,98 eV beitragen. Frühere Reflexionsmessungen von Tell und Kasper (50) bei 2 K zeigen, daß der A-Peak von einem Exziton herrührt,

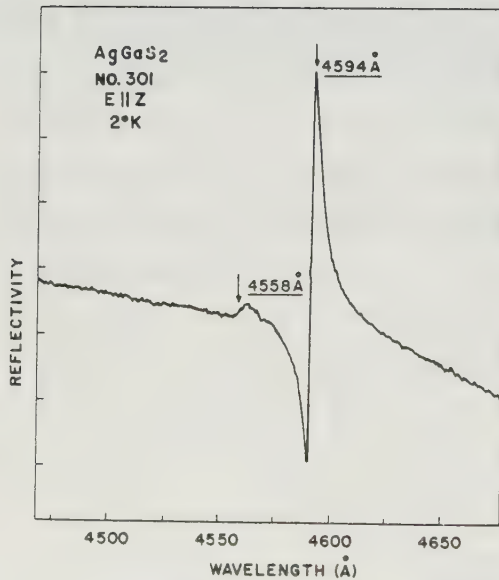


Transverse-electroreflectance spectra of AgGaS₂ for a peak field strength of $\sim 1.3 \times 10^5$ V/cm. The A and B, C peaks are observed at 2.70 and 2.98 eV, respectively.

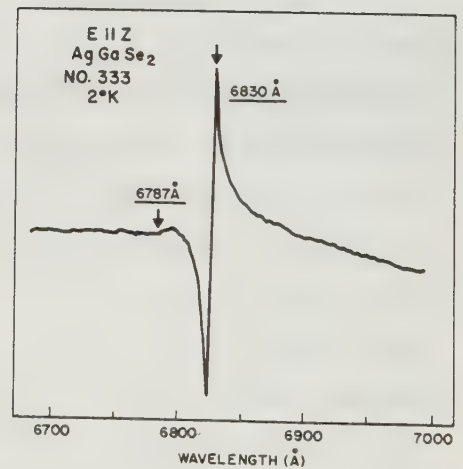


Transverse-electroreflectance spectra of AgGaSe₂ for a peak field strength of $\sim 3 \times 10^5$ V/cm. The A, B, and C peaks are observed at 1.82, 2.02, and 2.28 eV, respectively.

Abb. 5a: Elektroreflexionsspektren für AgGaS₂ und AgGaSe₂ nach B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper, (49).



2 °K reflectivity spectra on an as-grown [112] face of AgGaS₂ for E || z (z is the c optic axis). Actually, only $\frac{2}{3}$ of the intensity is parallel to z for a [112] face. The reflectivity at long wavelength is ~ 0.25 , and the zero reflectivity is the bottom of the scale. Both the ground state and first excited state are indicated by arrows.



2 °K reflectivity spectra for a [112] face of AgGaSe₂ for E || z (z is the c or optic axis). The ground state and what is probably the first excited state are indicated by arrows. The zero reflectivity level is not shown.

Abb. 5b: Exzitonen-Reflexionsspektren für AgGaS₂ und AgGaSe₂ nach B. Tell, H.M. Kasper, (50).

das zum obersten Valenzband korrespondiert. In Fig. 5b sind die Reflexionsspektren für AgGaS_2 und AgGaSe_2 wiedergegeben. Die Pfeile markieren den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand. Mit Hilfe der üblichen Beschreibung durch ein Wasserstoffatom, das in ein Medium mit der statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ eingebettet ist, wurde die Bindungsenergie des Exzitons abgeschätzt. Das Wasserstoffmodell liefert für die energetische Lage $E_{\text{Ex}}(n)$ des Exzitonenzustandes mit der Hauptquantenzahl n die Beziehung:

$$E_{\text{Ex}}(n) = E_g - \frac{\mu e^4}{2 \hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_g - \frac{B_{\text{Ex}}}{n^2} ;$$

E_g	Bandabstand,
$\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}$	reduzierte effektive Masse des Elektron-Loch-Systems,
e	Elementarladung,
ϵ	statische DK des Festkörpers,
B_{Ex}	Bindungsenergie des Exzitons,
$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$	.

Aus der Lage beider Exzitonen-Reflexionsstrukturen läßt sich auch ohne Kenntnis der effektiven Massen die Bindungsenergie B_{Ex} für AgGaS_2 abschätzen:

$$B_{\text{Ex}} = \frac{4}{3} \cdot [E_{\text{Ex}}(2) - E_{\text{Ex}}(1)] = \frac{4}{3} \cdot (2,2720 \text{ eV} - 2,699 \text{ eV}) = 28 \text{ meV} .$$

Phil Won Yu et al. (51) ermittelten aus dem Reflexionsspektrum von AgGaS_2 bei 4,2 K ungefähr denselben Wert ($B_{\text{Ex}} = 26 \text{ meV}$).

Die an verschiedenen Festkörpern mit Chalkopyrit-Struktur gefundenen Valenzbandaufspaltungen (9) lassen sich sehr gut mit Hilfe des quasi-kubischen Modells von Hopfield (52) beschreiben. Dieses gibt die Aufspaltung von p-Zuständen in einem leicht verzerrten kubischen Kristall unter Berücksichtigung der Einflüsse des (nicht-kubischen) Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Wechselwirkung an. Danach ist die energetische Lage der Γ_7 - Valenzbandzustände relativ zum Γ_6 - Valenz-

band gegeben durch:

$$E_{1;2} = -\frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{so} \Delta_{cf} \right]^{1/2} ;$$

Δ_{so} Spin-Bahn-Aufspaltung ("spin-orbit splitting"),

Δ_{cf} Kristallfeld-Aufspaltung ("crystal field splitting").

Das Verhältnis der Oszillatorenstärken für die Übergänge von $\Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6L}$ (V = Valenzband, L = Leitungsband) für polarisiertes Licht $E \parallel c$ und $E \perp c$ kann ausgedrückt werden durch

$$I_{\parallel} / I_{\perp} = (2 + 3 E_{1;2} / \Delta_{so})^2 .$$

Dieses Polarisationsverhältnis kann experimentell bestimmt werden, indem man z.B. die Intensitätsverhältnisse der Elektreflexionspeaks für die beiden Polarisationsrichtungen mißt. Hat man E_1 , E_2 und $I_{\parallel} / I_{\perp}$ bestimmt, so kann man aus den Gleichungen die Parameter Δ_{cf} , Δ_{so} ermitteln.

Die Bandlücken und die Spin-Bahn-Aufspaltungen Δ_{so} sind bei den I-III-VI₂-Verbindungen beträchtlich kleiner als bei den analogen II-VI-Verbindungen. Diese Beobachtung wird auf die Beimischung von d-Zuständen der Edelmetalle zurückgeführt, die eine Anhebung der Energie der obersten Valenzbänder und eine teilweise Aufhebung der Spin-Bahn-Aufspaltung zur Folge hat. Die Aufspaltung für p-Zustände Δ_p besitzt umgekehrtes Vorzeichen wie die Aufspaltung für d-Zustände Δ_d . Zur quantitativen Beschreibung dieses Sachverhaltes geben Shay et al. (53) folgende Formel an:

$$\Delta_{so} = \alpha \Delta_p + (1 - \alpha) \Delta_d ;$$

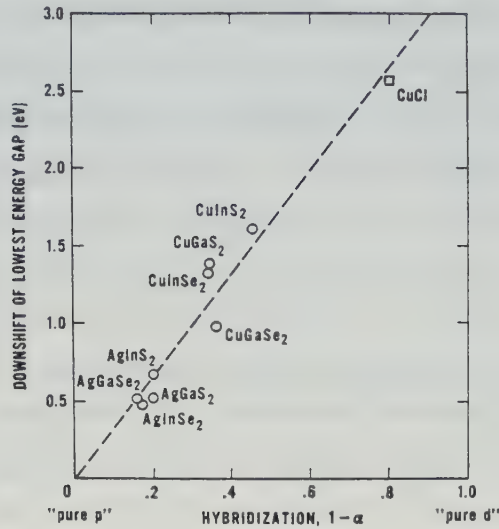
Δ_p Spin-Bahn-Aufspaltung der p-Zustände in der binären Analogverbindung,

Δ_d Spin-Bahn-Aufspaltung der d-Zustände (nähere Erläuterungen, vgl. Originalliteratur),

α p-Anteil in den obersten Valenzbändern,

$1 - \alpha$ d-Anteil in den obersten Valenzbändern.

Die mit Hilfe dieser Formel für verschiedene I-III-VI₂-Verbindungen errechneten d-Anteile ergeben bei Auftragung gegen die Verminderung der Bandlücke (im Vergleich zur binären Analogverbindung) eine gute Korrelation, die in Abb. 6 dargestellt ist.



Plot of the downshift of the energy gap of a I-III-VI₂ compound relative to its binary analog, as a function of the *d*-like character of the uppermost valence bands determined from the observed spin-orbit splittings. (Shay and Kasper, 1972.)

Abb. 6: Verschiebung des Bandabstandes einer I-III-VI₂-Verbindung im Vergleich zur binären Analogverbindung mit zunehmendem *d*-Charakter der obersten Valenzbänder, aus (9).

Diese Korrelation gilt als Beweis für die Richtigkeit des Konzeptes der *p* - *d* - Hybridisierung. Aus dem Bild ist auch erkennbar, daß die Beimischung der *d*-Elektronen in den Ag-III-VI₂-Verbindungen eine geringere Rolle spielt als in den Cu-III-VI₂-Verbindungen. AgGaS₂ besitzt etwa 20 % *d*-Anteil. In AgGaS₂ verschwindet die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} nahezu, weil sich die Beiträge von den *p*- und *d*-Elektronen beinahe aufheben.

Die Anwesenheit und energetische Lage der *d*-Niveaus wird in Photoemissionsstudien (XPS, "X-Ray photoelectron spectroscopy") sichtbar (54, 55). Tabelle 1 gibt Auskunft über die energetische Lage und die Interpretation der gefundenen Strukturen.

Tabelle 1: XPS-Maxima für AgGaS_2

Bindungsenergie bezogen auf das oberste Valenzband [eV]		Interpretation
in (54)	in (55)	
- 1,1 - 3,4	- 1,2 *) - 4,0 *)	S 3p - Zustände Ag 4d - Zustände

*) In (55) wurden die Bindungsenergien der Elektronen auf das Fermi-Niveau bezogen. Da angenommen wurde, daß E_F in der Mitte der verbotenen Zone liegt, wurden bei Übernahme in diese Arbeit $1,4 \text{ eV} \approx E_g/2$ von den Originalwerten abgezogen.

Auch in Cu-III-VI_2 -Verbindungen werden Cu 3d-Elektronen gefunden, die aber aufgrund des höheren d-Anteils kleinere Bindungsenergien besitzen (55). Die energetische Lage der Cu 3d-Peaks stimmt gut mit den in Elektreflexionsmessungen (53) gefundenen Strukturen überein, die auf Übergänge zwischen den Cu 3d-Bändern und dem Leitungsband zurückgeführt werden. In AgGaS_2 sind optische Übergänge aus Ag 4d-Bändern ins Leitungsband wegen der höheren Bindungsenergie und der größeren Bandlücke erst bei Anregungsenergien von mehr als 6 eV zu erwarten. Sie wurden bisher nicht in Elektreflexionsmessungen gesehen.

Weitere Strukturen, die von tiefer liegenden Bändern herrührten, wurden mit Hilfe von Reflexionsmessungen im UV (56, 57) gefunden. Die Werte für die Reflexionskoeffizienten stimmen nicht miteinander überein, da in (56) unorientierte Kristalle verwendet wurden. Ziemlich gut ist dagegen die Übereinstimmung der energetischen Lage der Reflexionsmaxima (vgl. Tab. 3, S. 90) beider Arbeiten untereinander.

3.3 Elektrische Eigenschaften von AgGaS_2

Über die elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften von AgGaS_2 und AgGaSe_2 gibt es auch heute nur wenig Information. Die Gründe hierfür liegen in den zuvor erwähnten, hochisolierenden Eigenschaften, welche eine Anwendung dieser Materialien in der Optoelektronik bisher verhinderten und Messungen von Größen wie Leitungstyp, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit erschweren. Der hohe spezifische Dunkelwiderstand von AgGaS_2 -Kristallen ist vermutlich eine Folge der starken Kompensation tiefer Donator- und Akzeptorniveaus mit nahezu gleicher Ionisierungsenergie (4). Außer dieser Art von Störstellen besitzen auch tiefe Haftstellen einen erheblichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften eines Isolators. Die Existenz solcher Haftstellen in AgGaS_2 wurde durch die Messung thermisch stimulierter Ströme (58) nachgewiesen. Darüber hinaus können besonders in dünnen Isolator- und Halbleiterschichten die Phänomene der Injektion von Majoritätsträgern aus den Kontakten eine wesentliche Rolle spielen. Je nachdem, ob die injizierten Ladungsträger frei beweglich sind oder von tiefen Haftstellen eingefangen werden, können sie die elektrischen Eigenschaften, d.h. die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie, das Zeitverhalten des Dunkelstroms, die Höhe des Dunkelwiderstandes und der photoelektrischen Verstärkung nachhaltig beeinflussen (59). Im Zusammenhang mit der Photoleitung in $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ -Mischkristallen erschien erst 1980 eine Arbeit (60), in der über einige Eigenschaften von Proben mit einer chemischen Zusammensetzung bei $x = 0,5$ berichtet wurde.

4. Aufbau und Durchführung der Experimente

4.1 Auswahl der Herstellungsmethode

Der Einsatz von Photoleitern in Systemen zur Bildverarbeitung (vgl. Kap. 1) erfordert große, mit dem photoleitenden Material beschichtete Flächen bei ausreichender Schichtqualität und geringen Herstellungskosten. Dazu boten sich vor allem Beschichtungstechniken im Vakuum an, Verdampfungs- und Zerstäubungsverfahren, mit deren Hilfe schon bei den analogen II-VI-Verbindungen gute Erfolge erzielt wurden. Ob dieses auch bei AgGaS_2 in ähnlicher Weise möglich sein würde, war fraglich, da die Chalkopyrit-Struktur

dieses Materials, eine Überstruktur der Zinkblende-Struktur, komplizierter aufgebaut ist. Auch war bereits von der Kristallzucht her bekannt, daß sich AgGaS_2 bei hohen Temperaturen zersetzt, ein Nachteil, der bei den stöchiometrisch verdampfenden II-VI-Materialien nicht vorkommt. Bei AgGaS_2 dampft oberhalb des Schmelzpunktes von 970°C Schwefel ab, während die Metalle Silber und Gallium einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzen. Zum Studium der Wachstumsvorgänge sollte jedoch zunächst einmal eine stöchiometrische Zusammensetzung *) der Gasphase garantiert sein.

Um die Probleme einer Zersetzung zu umgehen, wurde die Methode der Flash-Verdampfung gewählt, bei der einzelne Körner des Verdampfungsguts der Reihe nach einem Verdampferschiffchen zugeführt werden. Die Schiffchentemperatur ist so hoch, daß die Körner schlagartig verdampfen und dadurch eine langsame Zersetzung verhindert wird.

Auch die Kathodenzerstäubung eignet sich in vielen Fällen zur Herstellung dünner Legierungs- oder Verbindungshalbleiterschichten. Das Ausgangsmaterial bildet die Kathode. In einer Gasentladung schlagen Ionen einzelne Atome oder Moleküle aus dem Kathodenmaterial heraus, die sich dann auf dem Substrat niederschlagen. Zur Beschichtung mit isolierenden Materialien wird der dielektrische Verschiebungsstrom einer Wechselstromentladung bei Frequenzen im Megahertzbereich (Hochfrequenz-Sputtern) ausgenutzt.

Vorteilhaft bei der Kathodenzerstäubung ist die Tatsache, daß die Teilchen, infolge der Beschleunigung von Ionen durch das elektrische Feld und des fortgesetzten Energieaustausches untereinander, im Mittel eine höhere kinetische Energie besitzen als bei thermischer Verdampfung. Das führt zu einem "härteren" Aufprallen auf das Substrat und damit zu einer besseren Haftfestigkeit der Schichten.

*) Die Stöchiometrie des Dampfes muß nicht unbedingt für das Wachstum stöchiometrischer Schichten vorausgesetzt werden, nämlich dann nicht, wenn die Wachstumstemperatur (Substrattemperatur) so hoch ist, daß eine überschüssige chemische Komponente aus dem wachsenden Kristall ausscheiden und ins Vakuum zurückverdampfen kann.

Als weitere Möglichkeit zur Herstellung von AgGaS_2 -Schichten boten sich auch Verfahren der Mehrquellenverdampfung (Verdampfung der Elemente aus drei Schiffchen, Verdampfung der binären Metallsulfide aus zwei Schiffchen) an. Das hätte jedoch mehrere getrennte Stromversorgungen (bei $\text{AgGaS}_{2-2x}\text{Se}_{2x}$ wären es sogar vier) erfordert, die darüber hinaus wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Temperatur mit sehr genau arbeitenden Temperaturregelkreisen auszustatten wären, um Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Schichten gering zu halten. Eine gute Steuerung des Dampfstrahls läßt sich mit Hilfe der Molekularstrahl-Epitaxie erreichen, doch ist dies ein aufwendiges und teures Verfahren, das wegen einer langsamen Aufdampftrate nur in Ultrahochvakuum-Anlagen durchführbar ist.

Aufgrund derartiger Überlegungen wurden Flash-Verdampfung und Kathodenzerstäubung als Verfahren angesehen, die auch im großtechnischen Maßstab anwendbar sind. Die konventionelle thermische Verdampfung von AgGaS_2 aus einem einzigen Schiffchen wurde wegen der Zersetzung von AgGaS_2 zunächst nicht eingeplant. Während der Herstellungsversuche stellte sich jedoch heraus, daß bei sehr hohen Substrattemperaturen auch mit diesem Verfahren gute Schichtqualitäten erzielt werden konnten.

4.2 Flash-Verdampfung

Zur Vorbereitung des Ausgangsmaterials wurden gleiche Stoffmengen der binären Sulfide Ag_2S und Ga_2S_3 (Reinheitsgrad 99,99 %, Lieferfirma BDH, England) in einer bis auf 10^{-6} mbar evakuierten Quarzampulle eingeschmolzen und vier Tage lang bei einer Temperatur von 1020°C gehalten. In dieser Zeit fanden die Reaktion zu AgGaS_2 und die Homogenisierung der Schmelze (Schmelztemperatur 970°C) statt. Nach dem Abkühlen erhielt man einen grüngelb gefärbten, polykristallinen Rohkörper. Da bei dieser Herstellungsmethode aufgrund unvermeidlicher Einwaageungenauigkeiten Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zu erwarten waren, wurden als Ausgangsmaterial auch Kristalle verwendet, die nach der Bridgman-Stockbarger-Technik (2, 3, 61 - 63) gezüchtet waren. Das Ausgangsmaterial wurde in einem Achatmörser zerstampft und nach Korn-

größe in einer Siebkette getrennt. Die hergestellten Pulver besaßen zwei verschiedene Korndurchmesser von 0,1 - 0,2 mm und 0,2 - 0,3 mm. Zerkleinerung und Siebung fanden in einer mit Stickstoff gespülten Handschuh-Box zur Vermeidung von Verunreinigung des Pulvers und aus Staubschutzgründen statt. Da sich die Pulveroberfläche bei längerem Stehenlassen unter Tageslicht dunkelgrün verfärbte, wurden die vorbereiteten Pulver in Dunkelheit aufbewahrt.

Die Versuche zur Flash-Verdampfung wurden in einer Hochvakuumanlage vom Typ VE 7700 der Firma Veeco (USA) durchgeführt. Durch Kombination einer einstufigen Drehschieberpumpe mit einer Öldiffusionspumpe entstand ein Hochvakuum. Zwischen Diffusionspumpe und Rezipient waren außerdem noch ein wassergekühltes "Baffle" und eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle geschaltet, die einerseits zum Schutz vor Öldämpfen und damit zur Reinerhaltung des Rezipienten, andererseits zur Verbesserung des Vakuums dienten. Die Saugleistung der Pumpanlage wurde mit 2000 l/s angegeben.

Die Bodenplatte des Rezipienten bestand aus Edelstahl, die Vakuumglocke mit einem Durchmesser von 46 cm und einer Höhe von 76 cm aus Pyrexglas. Diese großen Abmessungen waren besonders wegen der zu erwartenden hohen Wärmeausstrahlung des Verdampferschiffchens bei Temperaturen von 1000°C bis 2000°C von Vorteil. Dadurch wurde eine übermäßige Erwärmung der Glasglocke verhindert. Außerdem bestand wegen der Größe des Rezipienten ein hoher Grad an Variationsfreiheit in der Wahl der Innenaufbauten und der kritischen Entfernung zwischen Verdampferquelle und Substrat.

Vor dem Einbau in die Vakuumapparatur wurden die Teile in einer jeweils für den Werkstoff geeigneten Beize gereinigt, mit deionisiertem Wasser abgespült und anschließend im Trockenschrank bei 300°C ausgeheizt. Alle Zuleitungen und Bauteile in der Apparatur, auch die Förderanlage, wurden zum Schutz vor Verunreinigung während des Aufdampfens mit Aluminium-Folie umkleidet, die öfters erneuert wurde. Die Glasglocke war durch zwei große, mit Aluminium-Folie verkleidete Halbzylinder geschützt, die den gesamten Innenaufbau umgaben und nur ein

kleines Loch zur Beobachtung des Verdampferschiffchens freiließen.

Zur Druckmessung und Druckkontrolle war eine Glühkathoden-Ionisations-Röhre (Bayard-Alpert-Röhre) am Ausgang des Rezipienten, oberhalb der Kühlfalle, angebracht. Trotz des großen Volumens konnte innerhalb kurzer Zeit (10 bis 30 min, je nach Verschmutzung des Rezipienten) ein ausreichend gutes Hochvakuum erzielt werden. Der an der Glühkathoden-Ionisations-Röhre gemessene Enddruck betrug bei sauberem Rezipienten und gefüllter Kühlfalle weniger als 10^{-7} mbar. Während des Verdampfungsprozesses stieg der Druck auf ein bis einige 10^{-6} mbar (gemessen am Ausgang des Rezipienten) an. Aufdampfversuche wurden nur bei Kühlfallenbetrieb durchgeführt.

In Abb. 7 ist eine Photographie der Innenaufbauten im Rezipienten gezeigt. Links im Bild ist die Fördereinrichtung zu sehen, davor das Verdampferschiffchen mit den wassergekühlten Stromschienen. Das Schutzblech im Hintergrund verhinderte, daß Körner in den Ansaugstutzen der Pumpe fallen konnten. Zusätzlich sind noch eine von außen zu bedienende, über das Schiffchen schwenkbare Blende und die Abglimmelektrode für die Substratreinigung zu sehen. Auf der in der Höhe verstellbaren Deckplatte befand sich der Substratofen, der über VA-Stege und Keramik-Scheiben an der Platte befestigt war, und unmittelbar daneben die wassergekühlte Halterung für den Schwingquarz eines Schichtdickenmessers (Kronos, Modell QM-301).

Zum Transport des Verdampfungsgutes wurde ein auch für hohe Aufdampfraten geeignetes Fördersystem entwickelt, das in Abb. 8 gezeigt ist. Als Vorratsbehälter für das Ausgangsmaterial diente ein im Handel erhältlicher Vibrationswendelförderer (Typ BEF 203, Fa. Balzers, Liechtenstein). Durch ein Quarzrohr konnten die Körner in die wellblechartig geformte Rinne aus Molybdän-Blech (0,1 mm stark) eines waagerechten Vibrationsförderers fallen, der durch ein sägezahnförmiges Stromsignal zu Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt wurde. Von dort aus wurden sie direkt über die Öffnung des Verdampferschiffchens transportiert. Zur Ableitung der Strahlungswärme des heißen Schiffchens waren beide Förderer auf wassergekühlten

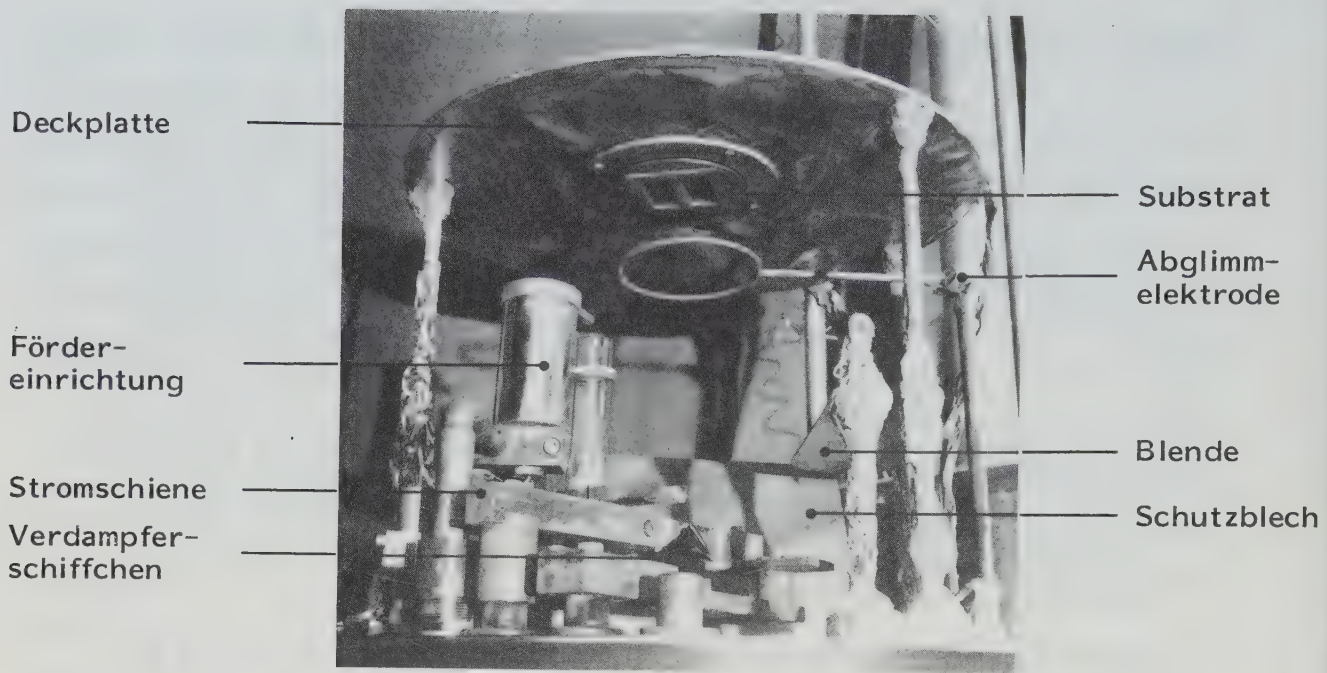


Abb. 7: Photographie der Anlage zur Flash-Verdampfung.

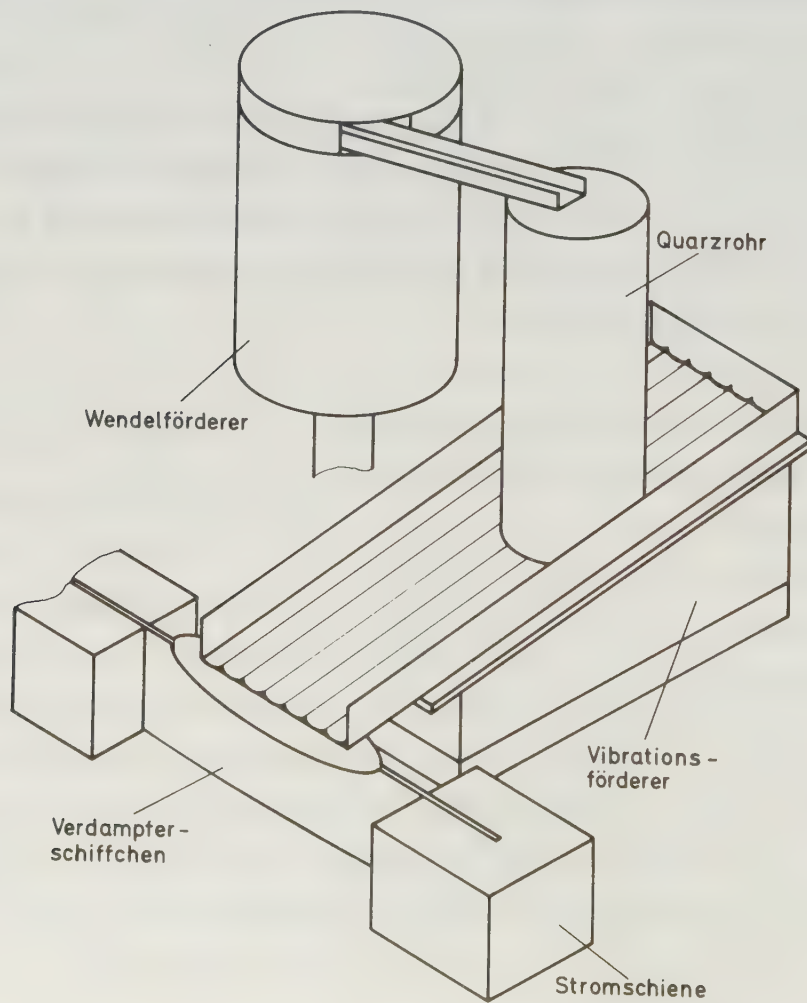


Abb. 8: Transportsystem zur Erzielung hoher Aufdampfpraten beim Flash-Verdampfen.

Kupferteilen montiert. Mit Hilfe dieser Anordnung konnten bei hohen Verdampfungsraten die Probleme der Verstopfung der Förderinne durch Kondensation von Dampf am Rinnenende und ein Vorbeitreffen der Körner am Schiffchen vermieden werden. Als Verdampferquelle bewährten sich Wolfram-Schiffchen mit einfacher Geometrie (Schiffchentypen S 32.010 W und S 24.005 W, Firma R.D. Mathis, USA). Die besten Erfolge wurden mit einem 50 μm starken Wolfram-Blech erzielt, das durch leichtes Falten in der Mitte zu einem Schiffchen geformt wurde. Diese Form besaß zwei Vorteile: Zum einen war die lange Seite parallel zur Rinne- kante ausgerichtet, wodurch eine hohe Treffrate in das Schiffchen garantiert wurde. Zum anderen erlaubte der Parabel-ähnliche Querschnitt des Schiffchens eine verbesserte Richtwirkung des Dampfstrahls auf das Substrat.

Der Substratofen (Abb. 9a) für den Temperaturbereich von 200°C bis 600°C bestand aus einem flachen, zylinderförmigen Edelstahlkörper, der von einem innenliegenden Mantelheizleiter (Philips) beheizt wurde. Dieser Ofen wurde an einer Grundplatte aus Edelstahl festgeschraubt und zur Schaffung eines besseren Wärmeübergangs eine weichgeglühte Silberfolie dazwischengelegt. Die Temperatur der Platte (Substratofentemperatur) wurde mit einem in eine Bohrung eingeführten gekapselten Chromel-Alumel-Thermoelement (Philips) gemessen. Gegen die Unterseite der Grundplatte wurde eine Rahmenhalterung für die Substrate mit Hilfe einer Feder-Klemmvorrichtung gedrückt. Da jedoch bei dieser Art von Aufhängung kein definierter Wärmeübergang *) vom Ofen in die Substratplatte vorhanden war, wurde, nachdem sich diese als notwendig erwiesen hatte, eine Wärmeankopplung eingeführt. Dazu wurde das Substrat auf eine plane, 5 mm dicke Kupferplatte gelegt und mit einem Rahmen und Blattfedern angedrückt. Die Kupferplatte wurde nach Montage des Substrats an die Edelstahlplatte geschraubt. Zwischen Kupferplatte und Substrat befand sich zur Herabminderung des Wärmeübergangswiderstandes ein weiches Material. Bei unbeheiztem Substrat wurde ein Vakuum-Silikon-

*) Über die Messung der Temperatur der Substratoberfläche (mit und ohne Wärmeankopplung), den Einfluß der Wärmestrahlung des Verdampferschiffchens und Auswirkungen auf das Schichtwachstum wird im Anhang (Kap. 8.1) berichtet.

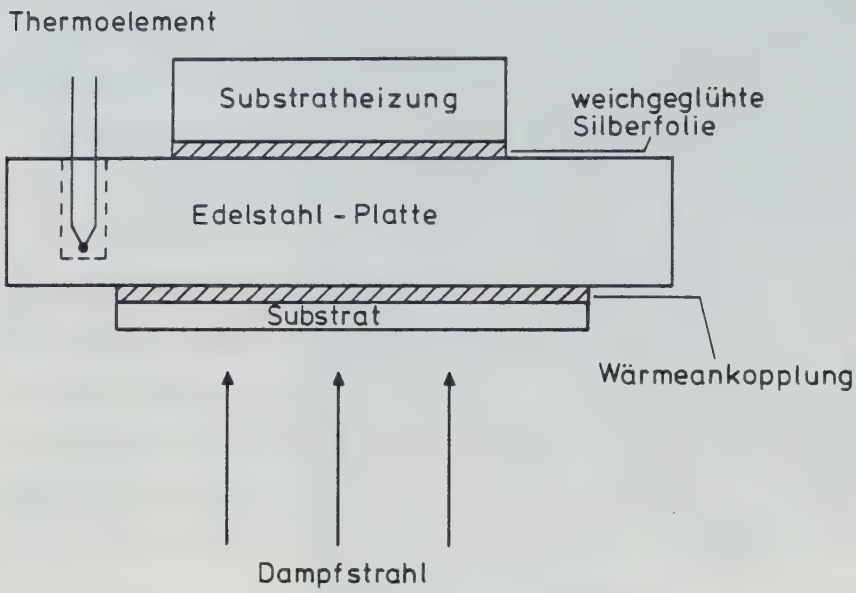


Abb. 9a: Wärme-
leitungsofen

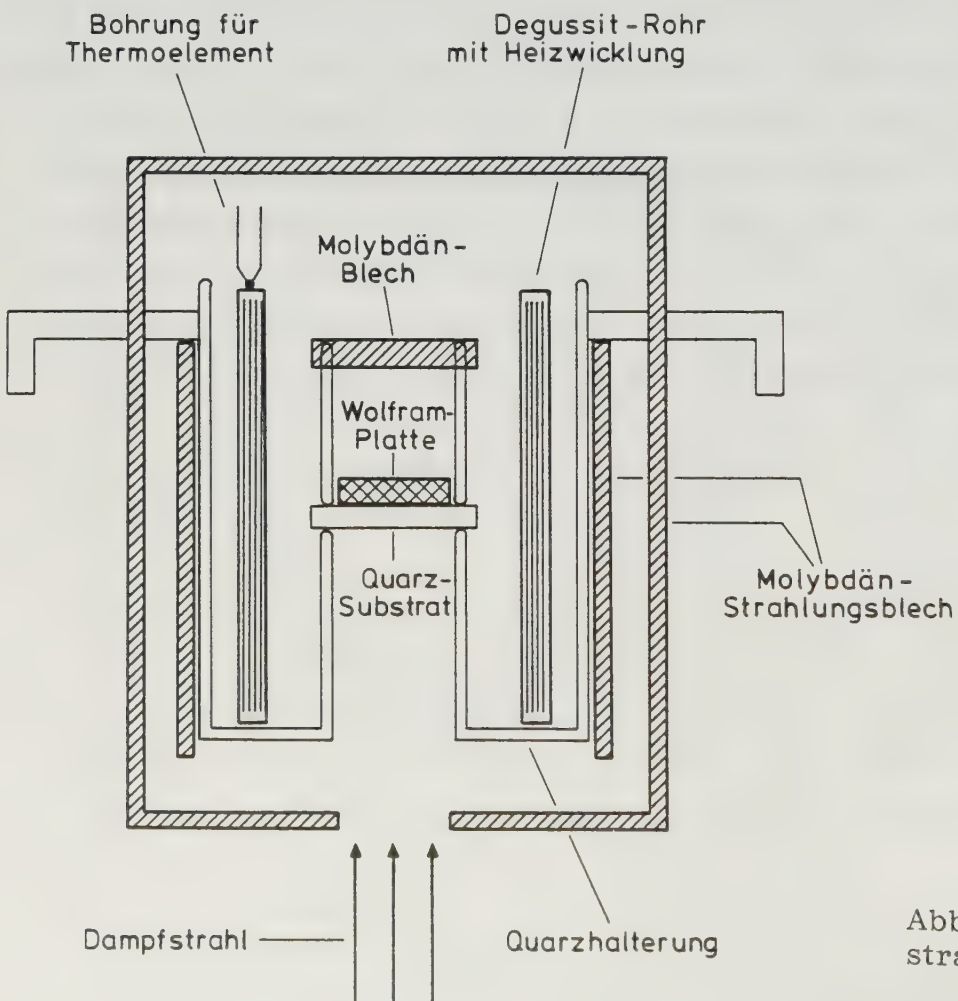


Abb. 9b: Wärme-
strahlungsofen

Abb. 9: Systeme zur Substratbeheizung

fett verwendet. Für den Gebrauch bei höheren Substrattemperaturen erschien dagegen flüssiges Gallium wegen seiner Schmelztemperatur von 29°C , seines sehr niedrigen Dampfdrucks und, weil es selbst Bestandteil der Verbindung AgGaS_2 war, besonders geeignet. Oberhalb von etwa 400°C legierte Ga jedoch merklich mit der Kupferunterlage. Dadurch war die Qualität des Wärmeübergangs ungleichmäßig, die Temperaturverteilung in der Substratplatte inhomogen, denn die Querwärmeleitung in der Glasplatte reichte für einen Temperatúrausgleich nicht aus.

Für hohe Substrattemperaturen im Bereich von 500°C bis 900°C mußte deshalb ein Strahlungsofen aufgebaut werden, da bei dieser Art der Beheizung Probleme der Wärmeankopplung entfallen. Dieser Ofen (Abb. 9b) bestand aus einem doppelwandigen Quarzhalter, in den ein mit Molybdän-Draht als Heizdraht umwickeltes, porenfreies Keramikrohr (Degussit Al 23) gestellt werden konnte. Das innere Quarzrohr endete auf halber Höhe. An dieser Stelle konnte das Substrat eingesetzt werden. Darauf wurde eine 2 mm dicke Wolfram-Scheibe gelegt, die für eine bessere Absorption von Wärmestrahlung und für Temperatúrausgleich in der Substratfläche zu sorgen hatte. Darüber wurde nochmals ein Quarzrohr gestellt, das am oberen Ende durch ein Molybdän-Blech abgedeckt war. Zur Messung der Temperatur der Heizwicklung war ein gekapseltes Chromel-Alumel-Thermoelement in eine Bohrung in der Keramikwand eingelassen. Um das äußere Quarzrohr wurde ein Mantel aus Molybdän-Blech als Strahlungsschutz geschoben, ein weiterer Mantel wurde um den ganzen Ofen gelegt. Bei der Konstruktion dieses Ofens wurde darauf geachtet, daß das Substrat vor Verunreinigungen aus der Heizwicklung und dem Keramikrohr geschützt war, daß der Molybdän-Heizdraht nicht mit dem Dampfstrahl in Berührung kommen konnte und daß die dem Dampfstrahl ausgesetzten Teile (Quarz, Molybdän-Stirnblech) leicht zu reinigen waren.

Die Temperaturregelung erfolgte für beide Ofensysteme mit einem PID-Regler (Eurotherm).

Als Substrate wurden für den Temperaturbereich von 20°C bis 600°C Glasplatten und mit Indiumzinnoxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, Kurzform ITO) be-

schichtete Glasplatten (Fabrikat Baltracon, Fa. Balzers, Flächenwiderstand $25 - 40 \Omega/\square$) benutzt. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ -Schichten besitzen bei gleichzeitiger Transparenz einen geringen elektrischen Widerstand und sind daher als transparente Elektroden geeignet. Für Aufdampfversuche oberhalb von 600°C wurden polierte, blasenfreie Quarzplatten (Westdeutsche Quarzschmelze, Geesthacht) verwendet. Die Substrate wurden in einer heißen Extran-Lösung zur Entfernung von Fettresten gewaschen und anschließend erst unter fließendem Leitungswasser, dann mit deionisiertem Wasser abgespült. Kurz vor der Beschichtung wurden die in der Vakuumapparatur eingebauten Substrate mit Hilfe einer Glimmentladung in Argon von adsorbierten Oberflächenschichten befreit.

4.3 Kathodenzerstäubung

Ausgangsmaterial war ein Target, das von der Firma MRC (München) in Sonderanfertigung geliefert wurde. Zu seiner Herstellung wurden gleiche Stoffmengen der Pulver Ag_2S und Ga_2S_3 (Reinheitsgrad 99,999%) miteinander vermischt und in die Form einer Scheibe mit einem Durchmesser von 127 mm heiß gepreßt.

Die Sputteranlage (Hersteller MRC) arbeitete mit einer Leistung von maximal 1 kW bei 13,56 MHz. Das Pumpsystem, eine mechanische Vorpumpe in Kombination mit einer Öldiffusionspumpe, besaß eine Saugleistung von 2000 l/s zur Erzielung eines hohen Gasdurchsatzes. Boden- und Deckplatte des Rezipienten bestanden aus Aluminium, die Glaswand aus Pyrexglas. Das Target befand sich etwa 10 cm über dem Substrat. Die Gasentladung fand in einer Argonatmosphäre bei Drücken im μbar -Bereich statt. Dem Sputtergas konnten dosierte Mengen H_2S beigemischt werden. Die Substratheizung funktionierte nach dem Prinzip der Wärmeleitung, jedoch befand sich zwischen Substrat und Ofen kein Material zur Wärmeankopplung. Die Temperatur der Substratoberfläche erreichte 30 min nach Einschalten der Heizung einen Endwert, der jedoch bis zu 100°C unterhalb der am Regler eingestellten Temperatur lag. Diese Temperaturen wurden für ein Vakuum von 10^{-6} mbar im Rezipienten ermittelt. Bei Einlaß von Ar ergaben sich je nach Gasdruck infolge der besseren Wär-

meleitfähigkeit des Gases unterschiedliche Temperaturerhöhungen ($\Delta T = 4^\circ\text{C}$ für $9 \cdot 10^{-3}$ mbar, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ für $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ für $1 \cdot 10^{-1}$ mbar). Während des Sputterprozesses stieg die Temperatur nochmals um 40°C auf einen Endwert an, der nach etwa 10 min erreicht wurde. Diese Messung erfolgte bei einer Leistungsdichte von $1,7 \text{ W/cm}^2$ und einer Temperatur des Substratofens von 220°C . Als Substrate dienten Glasplatten und mit $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_3$ beschichtete Glasplatten.

4.4 Einzelquellenverdampfung *)

In Herstellungsversuchen durch Einzelquellenverdampfung wurde ein einseitig verschmolzenes Quarzrohr mit 30 mm Durchmesser und etwa 600 mm Länge an einem Pumpstand (Edwards) angeschlossen, der aus einer mechanischen Vorpumpe, einer Öldiffusionspumpe und einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle bestand. Ein Quarztiegel mit fein zerriebenem Ausgangsmaterial (AgGaS_2 , Herstellung nach Kap. 4.2, Korngröße $< 0,1 \text{ mm}$) wurde in das Rohr hineingeschoben. Danach wurde das Quarzrohr in einen temperaturgeregelten, widerstandsbeheizten Ofen so eingefahren, daß das Ausgangsmaterial an der heißesten Stelle zu liegen kam, deren Temperatur mit 800°C bis 960°C unterhalb des Schmelzpunktes von AgGaS_2 lag. Nach einer Versuchsdauer von 6 bis 40 Stunden hatte sich ininigem Abstand zur Quelle an der Rohrwand und auf Quarzsubstraten, die zuvor an diese Stelle gelegt wurden, ein grüngelb gefärbter Belag niedergeschlagen. Die Substrattemperatur war nicht genau bekannt, muß aber oberhalb von 600°C gelegen haben, weil Glassubstrate an dieser Stelle weich wurden.

Versuche zur Einzelquellenverdampfung von AgGaS_2 -Pulver im Temperaturbereich um die Schmelztemperatur wurden auch in der Vakuumanlage VE 7700 durchgeführt. Dazu wurde fein zerriebenes AgGaS_2 -

*) Gemeint ist das konventionelle thermische Verdampfen aus einem Schiffchen im Unterschied zum Flash-Verdampfen. Hier und im nachfolgenden Text wird dafür der Einfachheit halber die Bezeichnung "Einzelquellenverdampfung" benutzt.

Pulver in das Wolframschiffchen gefüllt und bei Temperaturen von 900°C bis 1195°C verdampft. Die Substrattemperaturen lagen über 600°C.

4.5 Nachbehandlung der Schichten durch Tempern

Viele Schichten wurden im Anschluß an die eigentliche Herstellung in einem zweiten Nachbehandlungsprozeß Temperungen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 200°C bis 600°C unterzogen. Dabei wurden drei verschiedene Behandlungsmethoden durchgeführt:

- 1) Temperung in geschlossenen, vorher evakuierten Quarzampullen (Temperung im Vakuum),
- 2) Temperung in einer offenen Quarzampulle, die an einen laufenden Pumpstand angeschlossen war (Temperung im dynamischen Vakuum),
- 3) Temperung in Schwefelatmosphäre.

Die Proben wurden in kleine, rechteckige Scheiben (5 mm x 10 mm) gebrochen und in Quarzampullen von 7 mm Innendurchmesser gelegt. Die zuvor in einer HF:HNO₃ (1:1)-Ätze gereinigten Quarzampullen wurden bis auf 10⁻⁶ mbar evakuiert und abgeschmolzen. Für die Temperungen in Schwefelatmosphäre wurde eine definierte Menge elementaren Schwefels (Reinheitsgrad 99,9999%) abgewogen, die nach dem in der Ampulle gewünschten Schwefeldruck bemessen war. Mehrere der präparierten Ampullen konnten gleichzeitig in einen temperaturgeregelten Widerstandsofen gelegt werden. Nach dem Versuch wurden die Ampullen während der Abkühlphase zur Vermeidung von Schwefelkondensation auf der Schicht an einer möglichst weit von der Schicht entfernten Stelle mit einem Stickstoff-Gasstrom angeblasen.

4.6 Rasterelektronenmikroskopie und Analyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Für Untersuchungen der Oberflächenstruktur bei hoher Auflösung und Tiefenschärfe stand ein Rasterelektronenmikroskop (abgekürzt REM, Fabrikat JSM-50 A, Firma Jeol) zur Verfügung. Wegen des hohen elektrischen Widerstandes von AgGaS₂ wurden dünne Au-Filme auf die Proben gesputtert. Sie dienten zur Ableitung von Oberflächenladungen,

die den Elektronenstrahl aus seiner Richtung ablenken und damit eine Verschlechterung der Bildqualität und des Bildkontrastes bewirken können.

Mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde wurden die in der Schicht enthaltenen Elemente Ag, Ga und S untersucht. Zum Nachweis der beim Eindringen hochenergetischer Elektronen in die Probe entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung diente ein energiedispersives Detektorsystem. Wegen der zum Teil sehr rauhen Oberfläche, der geringen Einzelkorngroße von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ Kantenlänge und der in Gegenwart fremdphasiger Mikroausscheidungen sehr inhomogenen Zusammensetzung wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet.

4.7 Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse dünner Schichten wurde eine Guinier-Kammer benutzt. Da die gebeugte Röntgenstrahlung zu einem großen Teil aus solchen Tiefen des Festkörpers kommt, die die normalerweise vorhandenen Schichtdicken von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis $1\text{ }\mu\text{m}$ übersteigen, wurde der Primärstrahl unter einem flachen Winkel δ zur Oberfläche eingestrahlt. Auf diese Weise wurde mehr Schichtmaterial ausgenutzt, da die effektiv durchstrahlte Schichtdicke $d/\sin\delta$ beträgt. Im Falle der hier verwendeten Apparatur (Herstellerrfirma Huber-Diffraktionstechnik) war δ im Bereich von 0° bis 10° einstellbar. Nachteil einer solchen Anordnung war jedoch die besonders bei kleineren Winkeln auftretende starke Linienverbreiterung. In Kap. 8.3 des Anhangs wird gezeigt, daß diese Linienverbreiterungen nur zu einem geringen Teil auf Korngroße-Effekten basieren und hauptsächlich auf apparative Einflüsse zurückzuführen sind. Die Linien waren einige Millimeter breit, und eine genaue Vermessung der Netzebenenabstände daher erschwert. Mit Hilfe eines Photometers (Mikrodensitometer) wurden die Grauwerte des Röntgenfilms in ein Intensitätsspektrum übertragen. Die Linienlage wurde durch Ablesen der Maxima ermittelt, und die Resultate waren auch im Vergleich zu üblichen Messungen ziemlich genau. Für Präzisionsmessungen wurde (nur bei ausreichend dicken Schichten) Material abgekratzt und in einer herkömmlichen Pulver-Guinier-Kammer untersucht, die Linien von

1/10 mm Breite lieferte. Die Strukturuntersuchungen wurden durch Bestimmung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur in einer mit Ar gespülten Hochtemperatur-Guinier-Kammer ergänzt. Als Eichsubstanzen mit bekannter Struktur, die über einen weiten Winkelbereich geeignete Linien lieferten, dienten Au, Pt und Si.

4.8 Thermowaage-Messungen

Nach Temperversuchen in abgeschlossenen Ampullen fiel auf, daß bei allen gelben Schichten in der Ampulle größere Mengen Schwefel kondensierten, selbst wenn vorher kein Schwefel eingefüllt worden war. Daß es sich hierbei um Schwefel handeln mußte, wurde aus der gelblichen Färbung des Kondensats sowie dessen Verhalten beim Erhitzen über einem Bunsenbrenner (Rotverfärbung beim Schmelzen, schnelles Verdampfen, Abbrennen mit bläulicher Flamme und Geruch nach SO_2) geschlossen. Nach dem Erhitzen blieben in der Quarzampulle keine sichtbaren Rückstände übrig. Zweifellos wurde dieser Schwefel beim Tempern der Schicht freigesetzt. Um eine genauere Information über die Ausdiffusion von Schwefel zu bekommen, wurden Untersuchungen mit einer Thermowaage (Du Pont, Thermoanalyzer 990) an verschiedenen Proben durchgeführt. Die Schichten ($d \approx 5 \mu\text{m}$) wurden vom Substrat abgekratzt und in einen leichten Pt-Tiegel gefüllt. Je nach Probe ergaben sich Mengen von 2,8mg bis 18mg für eine Messung. Im Experiment wurde der Gewichtsverlust einer Probe bei konstanter Heizrate bestimmt. Die Untersuchungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 20°C bis 900°C . Die Temperatur zeigte ein PtRh-Pt-Thermoelement an, das sich in unmittelbarer Nähe des Tiegels befand. Der Pt-Tiegel hing an einem Waagbalken in einem mit Stickstoff gespülten Quarzrohr, das durch einen kleinen Widerstandsofen erhitzt wurde. Die Aufheizrate des Ofens war konstant und in verschiedenen Stufen einstellbar.

4.9 Atomabsorptionsspektroskopie

Die von den Thermowaage-Experimenten übriggebliebenen Pulverreste und neu hergestellte Schichten wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) auf ihren Ag- und Ga-Gehalt hin analysiert. Die

vorher gewogenen Substanzen lösten sich in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ unter Bildung einer klaren Flüssigkeit vollständig auf. Durch Auflösen einer bekannten Menge von pulverisiertem Bridgman-Material wurde die Eichlösung in verschiedenen Verdünnungsstufen hergestellt. Zwischen der Konzentration eines Elementes und dem am Absorptionsspektrophotometer ablesbaren Meßsignal bestand in großen Bereichen ein linearer Zusammenhang. Durch die Eichpunkte konnte eine "beste" Gerade gelegt werden, aus der dann die Konzentration des Elements in der zu untersuchenden Substanz hervorging. Da nur geringe Mengen des Schichtmaterials (einige mg) zur Verfügung standen, wurde der Meßfehler auf 5% des Meßwertes geschätzt. Die AAS-Analysen waren also nur geeignet, grobe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung festzustellen. Der Schwefel selbst ist mit dieser Methode nicht nachzuweisen und wurde daher durch Ergänzung auf 100 Gewichtsprozent errechnet.

4.10 Transmissionsmessungen

Die Transmissionsmessungen wurden bei Zimmertemperatur an Aufdampfschichten verschiedener Dicke durchgeführt und durch Vergleichsmessungen an orientierten Einkristall-Dünnschliffen ($6\mu\text{m}$; $80\mu\text{m}$) ergänzt.

Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Halogenlampe, deren Glühfaden über ein Spiegelsystem auf den Eintrittsspalt des Doppel-Gittermonochromators (Oriel, Modell 7240, Öffnungsverhältnis 1:3,7) abgebildet wurde. Das spektral zerlegte Licht wurde durch Hohlspiegel auf die Probe fokussiert und fiel danach auf den Detektor (Si-Fotodiode UTD PIN 10). Zur Herabsetzung des Rauschens wurde das Meßsignal mit Lock-in-Technik weiterverarbeitet.

Die Schichten wurden mit unpolarisiertem Licht beleuchtet, während bei den Einkristallmessungen mit parallel und senkrecht zur optischen Achse polarisiertem Licht gearbeitet wurde. Wegen der geringen Intensitäten an den Absorptionsgrenzen war eine relativ große Spaltbreite von 1mm erforderlich, die einer spektralen Auflösung von 7nm entspricht. Zur besseren Erfassung kleiner Transmissionswerte wurden Falschlicht-Korrekturen (Anhang, Kap. 8.4) durchgeführt, so daß Transmissionswerte unterhalb von 1% noch innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0,1\%$ lagen.

Für Messungen im violetten und UV-Bereich war die eben beschriebene Meßapparatur ungeeignet, da die Lichtquellenintensität für kurze Wellenlängen sehr schwach wurde und Falschlichtanteile nicht mehr zuverlässig abzutrennen waren. Diese Messungen wurden daher an einem Cary Modell 14-Spektrophotometer durchgeführt, das eine Wasserstofflampe für Transmissionsmessungen im UV-Bereich besaß.

4.11 Messung von Dunkelstrom und Photostrom

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wurden Dunkelstrom, Photostrom und spektrale Abhängigkeit des Photostroms gemessen.

Zwei verschiedene Elektrodenanordnungen, die in Abb.10 zu sehen sind, wurden in den Experimenten benutzt. In dem Beispiel der Abb. 10a lag die Schicht direkt auf dem Glassubstrat. Auf die Schicht wurden zwei Goldelektroden in definiertem Abstand zueinander gedampft, so daß ein elektrisches Feld parallel zur Oberfläche gerichtet war. Die Belichtung konnte entweder direkt auf die Oberfläche der Schicht oder von der Substratseite her erfolgen. Diese Anordnung wird im folgenden Text als "Spalt-Elektrode" bezeichnet. In der Anordnung der Abb. 10b befanden sich auf beiden Seiten der Schicht gegenüberliegende Elektroden, eine transparente, leitende ITO-Schicht und eine Au-Elektrode. Das elektrische Feld lag nun senkrecht zur Schichtoberfläche an, und die Belichtung erfolgte von der Substrat/ITO-Seite her. Dieser einer elektrophotographischen Anordnung ähnliche Aufbau wird als "Sandwich-Elektrode" bezeichnet. Als Trägerplatten für die Proben, die darauf geklebt wurden,

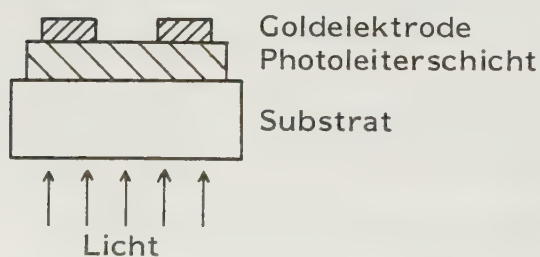


Abb. 10a: Spalt-Elektrode

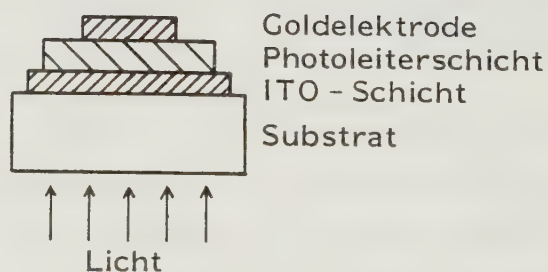


Abb. 10b: Sandwich-Elektrode

Abb. 10: Elektrodenanordnung zur Messung des Dunkel- bzw. Hellwiderstandes dünner Schichten; a) AgGaS_2 auf Glas, b) AgGaS_2 auf $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$.

dienten Pertinaxplatten mit Kupferleiterbahnen und einer Aussparung für die Belichtung. Mit einem leitenden Epoxidkleber (Epoxytek 417) wurden 50 µm dicke Golddrähte an den Au-Kontakten befestigt und mit den Kupferbahnen verbunden. Jeder Kontakt wurde zur Wiederauffindung nummeriert.

Wegen der geringen Probenströme waren besondere Abschirmungsmaßnahmen notwendig. Die fertig montierten Proben wurden in einem an Masse gelegten, geschlossenen Metallgehäuse vermessen; alle Zuleitungen waren abgeschirmt. Belichtet wurde durch einen am Metallgehäuse aufgeschraubten Schnappverschluß eines Photoapparates. Eine Gleichspannung wurde an die Probe gelegt. Der Probenstrom wurde mit einem rauscharmen Stromverstärker (Keithley 427) gemessen, das analoge Ausgangssignal des Stromverstärkers auf einem x-t-Schreiber zur Aufnahme der Zeitabhängigkeit des Stroms mitgeschrieben. Zur Belichtung diente eine normale Glühbirne, die bei allen Messungen in 30 cm Entfernung von der Probe aufgestellt war.

Zur Messung der Wellenlängenabhängigkeit des Photostroms konnte der in Kap. 4.10 beschriebene Doppelmonochromator benutzt werden, dessen Austrittsspalt so auf die Probe abgebildet wurde, daß eine homogene und vollständige Ausleuchtung der Fläche zwischen den Elektroden (Spalt-Elektroden-Anordnung) gesichert war. Der Photostrom wurde wieder mit dem Stromverstärker (Keithley 427) gemessen und in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf einem x-y-Schreiber aufgezeichnet. Die auf die Probenoberfläche gestrahlte Leistungsdichte wurde mit einer geeichten Si-Photodiode (UTD PIN 10) gemessen.

Die RC-Zeitkonstante des Stromverstärkers Keithley 427 betrug in den meisten Messungen 300 ms. Die Nullpunktsdrift lag bei $1 \cdot 10^{-14}$ A/h, die Offset-Spannung bei 60 µV. Für Langzeitmessungen bei extrem kleinen Stromstärken wurde ein Keithley Elektrometer 616 mit einer Nullpunktsdrift von $1 \cdot 10^{-15}$ A/h verwendet.

5. Ergebnisse

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Frage der Tauglichkeit einfacher Vakuumverfahren (Flash-Verdampfung, Kathodenzerstäubung, thermische Verdampfung aus einem Schiffchen) zur Herstellung von AgGaS_2 -Photoleiterschichten. Das nachfolgende Kapitel enthält im einzelnen Untersuchungsergebnisse über Morphologie, Gitterstruktur und chemische Zusammensetzung dieser Schichten in Abhängigkeit von den Herstellungs- und Nachbehandlungsbedingungen. Im Anschluß daran erfolgt die Charakterisierung durch optische und elektrische Messungen. In Kap. 6 werden unsere Modellvorstellungen zum Schichtwachstum sowie die Interpretation der Absorptionskurven und der elektrischen Daten diskutiert.

5.1 Wachstum und Struktur der Schichten bei Flash-Verdampfung

Die wichtigsten Parameter für Schichtwachstum beim Flash-Verfahren waren Substrattemperatur und Aufdampfrate *). Je nach Wahl dieser beiden Größen entstanden Schichten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Gitterstruktur. Mit Hilfe der in Kap. 4.2 beschriebenen Verdampfungseinrichtung war es möglich, die verschiedenen Schichttypen reproduzierbar herzustellen. Chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur konnten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse und der Atomabsorptionsspektroskopie weitgehend aufgeklärt werden. Die Auswertung der Röntgendiagramme polykristalliner Schichten wurde im Anhang (Kap. 8.2) in Tabellen zusammengefaßt.

Wenn man in einem Diagramm Substrattemperatur und Aufdampfrate gegeneinander aufträgt und die dazugehörigen Phasen markiert, entstehen Bereiche, in denen die Schichten in ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur übereinstimmen. Eine solche Darstellung wird als "strukturelles Phasendiagramm" bezeichnet. Das in Abb. 11 gezeigte "struktu-

*) Ein Einfluß anderer Parameter, wie Verdampferschiffchentemperatur ($T_V > 1460^\circ\text{C}$), Stöchiometrie und Korngröße des Ausgangsmaterials, Beschaffenheit der Substratoberfläche, konnte im gegenwärtigen Entwicklungsstadium nicht beobachtet werden.

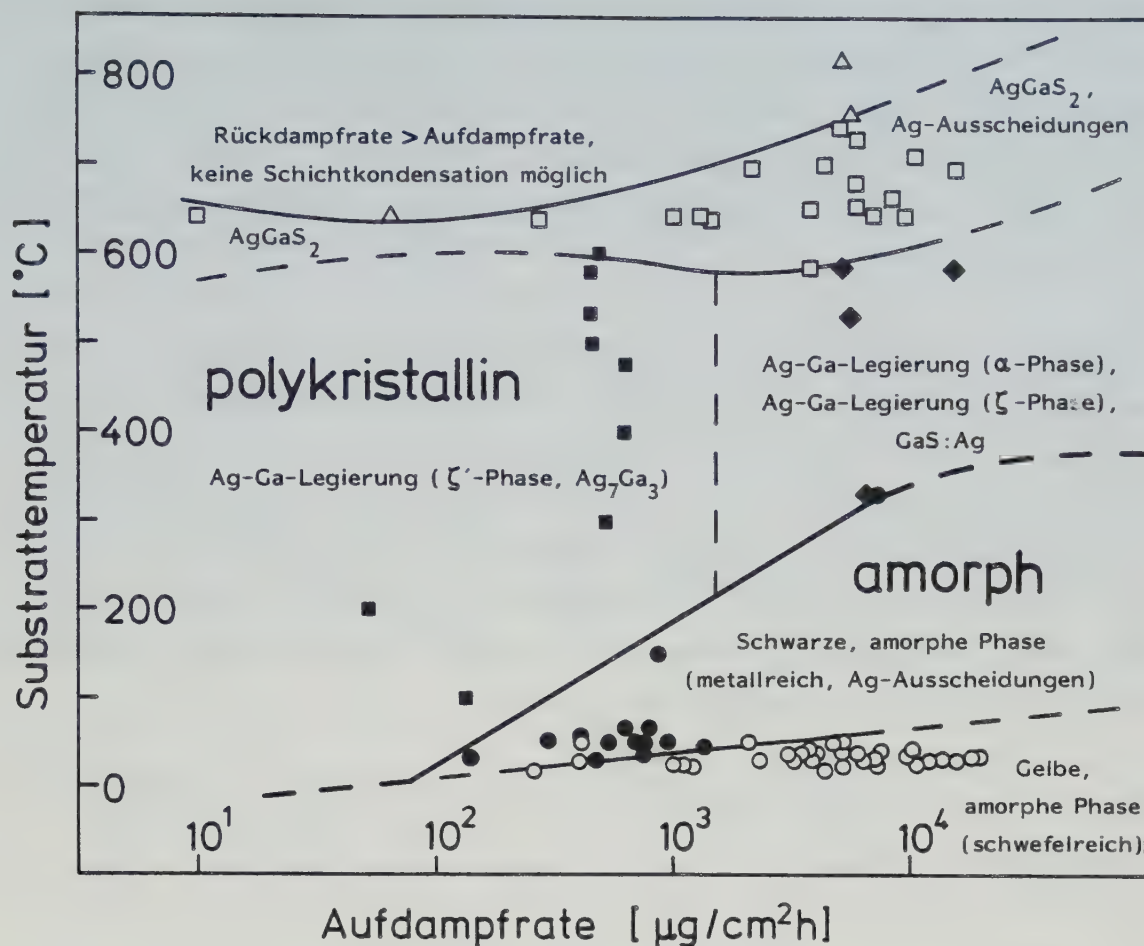


Abb. 11: Entstehung amorpher und polykristalliner Phasen bei Flash-Verdampfung von AgGaS_2 in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Aufdampfrate:

- gelbe amorphe Phase (schwefelreich);
- schwarze amorphe Phase (metallreich),
Beginn einer Kristallisation von Ag (kubische Phase);
- kristalline intermetallische Verbindung Ag_7Ga_3
(ζ' -Phase, hexagonal);
- ◆ kristallines mehrphasiges Gemisch: Ag-Ga-Legierung
(α -Phase, kubisch),
Ag-Ga-Legierung
(ζ -Phase, hexagonal),
GaS:Ag (rhomboedrisch);
- kristallines AgGaS_2 (Chalkopyrit-Struktur),
Ag-Ausscheidungen;
- △ Rückdampfrate überwiegt Aufdampfrate,
daher keine Kondensation.

relle Phasendiagramm" beschreibt das Wachstum von Ag-Ga-S-Schichten aus einer stöchiometrischen Dampfphase in unserem System zur Flash-Verdampfung. Dieses Verhalten wurde hier zum erstenmal in einer ternären I-III-VI₂-Verbindung untersucht, die gleichzeitig als Beispiel für eine Substanz dient, die sich aus drei Atomen mit verschiedener Wertigkeit zusammensetzt.

Prozesse, die zum Wachstum ternärer I-III-VI₂-Schichten führen, sind kompliziert im Vergleich zum Wachstum ternärer II-VI-Schichten (z.B. Cd_{1-x}Zn_xS), da der Aufbau einer geordneten Chalkopyrit-Struktur erforderlich ist, während eine Zinkblende- oder Wurtzit-Struktur der ternären Verbindung die ungeordnete Besetzung der Metallgitterplätze erlaubt. Darüber hinaus sind drei chemische Komponenten in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen am Wachstum beteiligt, woraus sich mehr Möglichkeiten zur selektiven Abscheidung ergeben.

Mit dem Flash-Verfahren hergestellte Ag-Ga-S-Schichten enthielten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Aufdampfrate sehr unterschiedliche Phasen und Verbindungen. Bei niedrigen Temperaturen von 20°C bis 60°C wuchsen amorphe, gelbe und schwarze Schichten mit Tendenz zur Dunkelfärbung bei langsamer Wachstumsgeschwindigkeit. In schwarzen Schichten wurden Ansätze zur Kristallisation von Ag beobachtet. Hauptbestandteil der bei 200°C bis 600°C aufgedampften Schichten waren Ag-Ga-Legierungen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung je nach Aufdampfrate. Ein Wachstum polykristalliner AgGaS₂-Schichten fand erst oberhalb von 600°C statt, jedoch enthielten diese Schichten auch Ag-Ausscheidungen. Im folgenden schließt sich eine genauere Beschreibung der einzelnen Phasen und Verbindungen an.

5.1.1 Amorphe Phase

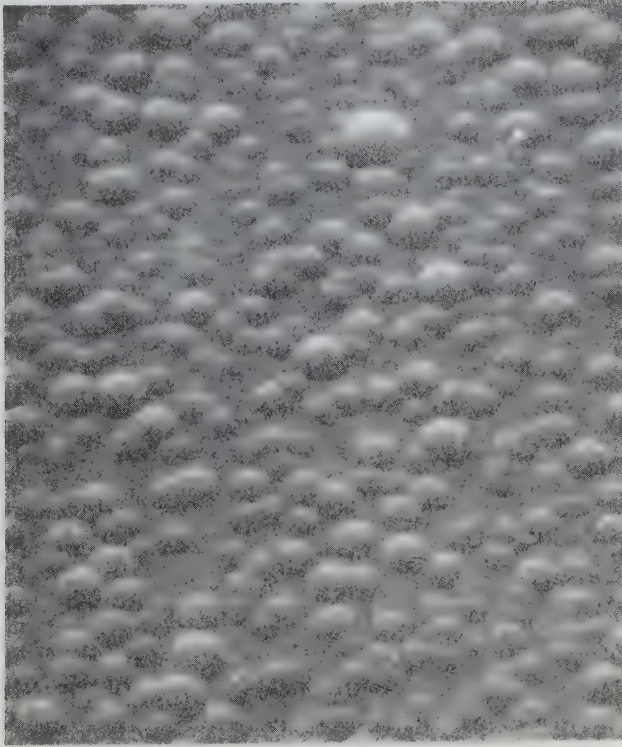
Die amorphe Phase von AgGaS₂ wurde bei Substrattemperaturen von 20°C bis 60°C gefunden. Bei hohen Aufdampfraten entstanden bevorzugt, je nach Schichtdicke, gelb bis orange gefärbte Schichten, während bei niedrigen Aufdampfraten völlig schwarze, undurchsichtige Schichten wuchsen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte ein Zusammenhang

zwischen Schichtfarbe und Kristallstruktur festgestellt werden. Das Röntgenbeugungsbild gelber Schichten zeigte keine scharfen Linien, statt dessen im Bereich kleiner Beugungswinkel zwei sehr breite Aufhellungen (vgl. Abb. 20; F 30 G, nicht getempert) an der Stelle besonders intensiver Reflexe im Beugungsspektrum von AgGaS_2 -Pulver. Dies ist das typische Beugungsbild amorpher Schichten. Breite Reflexe im Beugungsspektrum schwarzer Schichten (vgl. Abb. 22; F 39 G, nicht getempert) wiesen auch hier auf den amorphen Charakter hin. Zusätzlich erschienen aber noch sehr schwach ausgeprägte Linien von kristallin ausgeschiedenem Ag. Die schwarze Färbung der Schichten wäre daher als Folgeerscheinung der Einlagerung kleiner, fein verteilter Kristallite in der Schicht zu verstehen, was natürlich nicht ausschließt, daß auch Ag_2S -Anreicherungen (amorph oder kristallin) dazu beitragen können.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 12) der Oberfläche und Bruchkante zeigen ebenfalls die Merkmale amorpher Schichten. Gelbe, amorphe Schichten besaßen sehr glatte Oberflächen, aus denen runde Gebilde mit einem Durchmesser von etwa einem halben Mikrometer herausragten. Dieselben Erscheinungen werden auch an amorphen Schichten anderer Materialien beobachtet. Abb. 12 zeigt deshalb zum Vergleich eine Photographie der angeätzten Oberfläche einer amorphen Siliziumschicht, die mit Hilfe einer Glimmentladung in einer silanhaltigen Atmosphäre hergestellt wurde (64). In Abb. 13 ist die Bruchkante einer gelben, amorphen AgGaS_2 -Schicht photographiert. Bei schwarzen Schichten wurden diese runden Gebilde nicht gefunden.

5.1.2 Kristalline Fremdphasen

Im Substrattemperaturbereich von 200°C bis 600°C wuchsen Schichten mit rauher Oberfläche, deren Aussehen von graubraun bis silbern metallisch reichte. Diese Schichten waren polykristallin, besaßen aber nicht die AgGaS_2 -Struktur. In Abhängigkeit von der Aufdampftrate wurden zwei verschiedene Kristallisationsformen nachgewiesen. Bei kleineren Aufdampftraten ($\leq 1000 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$) enthielten die Filme nur Linien, die man bei einer Ag-Ga-Legierung der Zusammensetzung Ag_7Ga_3 findet (65, 66) und



Gelbe, amorphe AgGaS_2 -Schicht, $d=6\text{ }\mu\text{m}$



Amorphe Si-Schicht, $d=1\text{ }\mu\text{m}$

Abb. 12: Vergleich zweier, aus verschiedenen Materialien bestehender, amorpher Schichten, die beide charakteristische, abgerundete Strukturen zeigen. Die Oberfläche der Si-Schicht wurde vor der Aufnahme angeätzt, um diese Strukturen deutlicher werden zu lassen. REM-Aufnahme von der Oberfläche beider Schichten unter einem Winkel von 45° zur Oberfläche bei 10 000facher Vergrößerung.

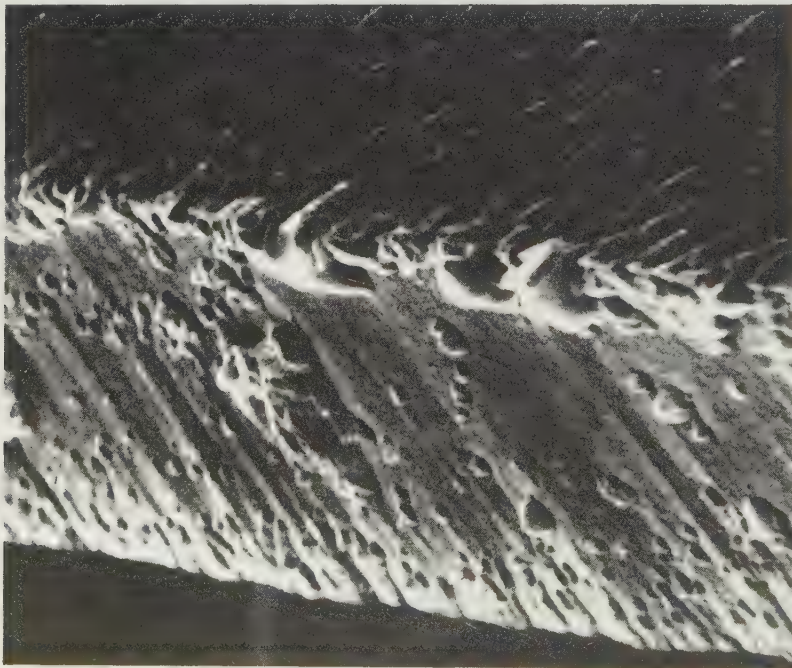


Abb. 13: REM-Aufnahme einer gelben, amorphen AgGaS_2 -Schicht ($d=6\text{ }\mu\text{m}$) mit Blick auf die Bruchkante bei 10 000facher Vergrößerung. Die runden Gebilde ragen auch aus dem Innern der Schicht heraus.

die als ζ' -Phase bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um eine intermetallische Verbindung, die bei Raumtemperatur in einem hexagonalen Gitter (Raumgruppe $P\bar{3}$) kristallisiert. Aus den experimentell bestimmten Netzebenenabständen (d-Werten) wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Gitterkonstanten errechnet. Die Gitterkonstanten betrugen $a = 7,771 (\pm 0,002) \text{ \AA}$ und $c = 2,881 (\pm 0,002) \text{ \AA}$ und stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den in (65) gegebenen Werten ($a = 7,7677 \text{ \AA}$, $c = 2,8778 \text{ \AA}$) überein. Die Auswertung des Beugungsspektrums gibt Tabelle 4 im Anhang (Kap. 8.2).

Bei hohen Aufdampfraten ($\geq 5000 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$) entstanden im Temperaturbereich von ca. 300°C bis 600°C grau gefärbte Schichten, die mehrere Fremdphasen enthielten. Dominant waren Linien, die dem kubisch-flächenzentrierten Gitter des Silbers (67) entsprachen. Die genaue Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lieferte allerdings eine geringfügig davon abweichende Gitterkonstante. Nach Messungen von Owen, Rowlands (68) und Hume-Rothery, Andrews (69) kann das kubische Ag bis zu 12 at. % Ga ohne Änderung der Struktur aufnehmen. Die kubische Phase der Ag-Ga-Legierung wird mit α bezeichnet. Für die in der Schicht kristallisierte α -Phase ergab sich eine Gitterkonstante $a = 4,075 (\pm 0,002) \text{ \AA}$, die einer Legierung von $15 (\pm 3)$ at. % Ga in Ag entsprechen würde.

Neben den Reflexen dieser kubischen Phase waren weitere Linien sichtbar, die aber nicht einer einzigen Phase zugeordnet werden konnten. Bei einem Vergleich dieser Reflexe mit den Kristallstrukturen bekannter Verbindungen im ternären Ag-Ga-S-Phasendiagramm fiel auf, daß sich ein großer Teil der Linien durch die Anwesenheit einer rhomboedrischen Phase GaS : Ag, die von Brandt und Krämer (70) untersucht wurde, erklären ließ. Weitere 5 Linien stimmten recht gut mit den Reflexen der Hochtemperaturphase (ζ -Phase) der bereits identifizierten Ag_7Ga_3 -Legierung überein (71, 72). Dennoch blieben 8 Linien unbekannter Herkunft übrig. Alle d-Werte wurden der Größe nach aufgelistet und, soweit möglich, dem Literaturwert der bekannten Verbindung zugeordnet (vgl. Tabelle 5 im Anhang, Kap. 8.2). Der Vergleich der Gitterkon-

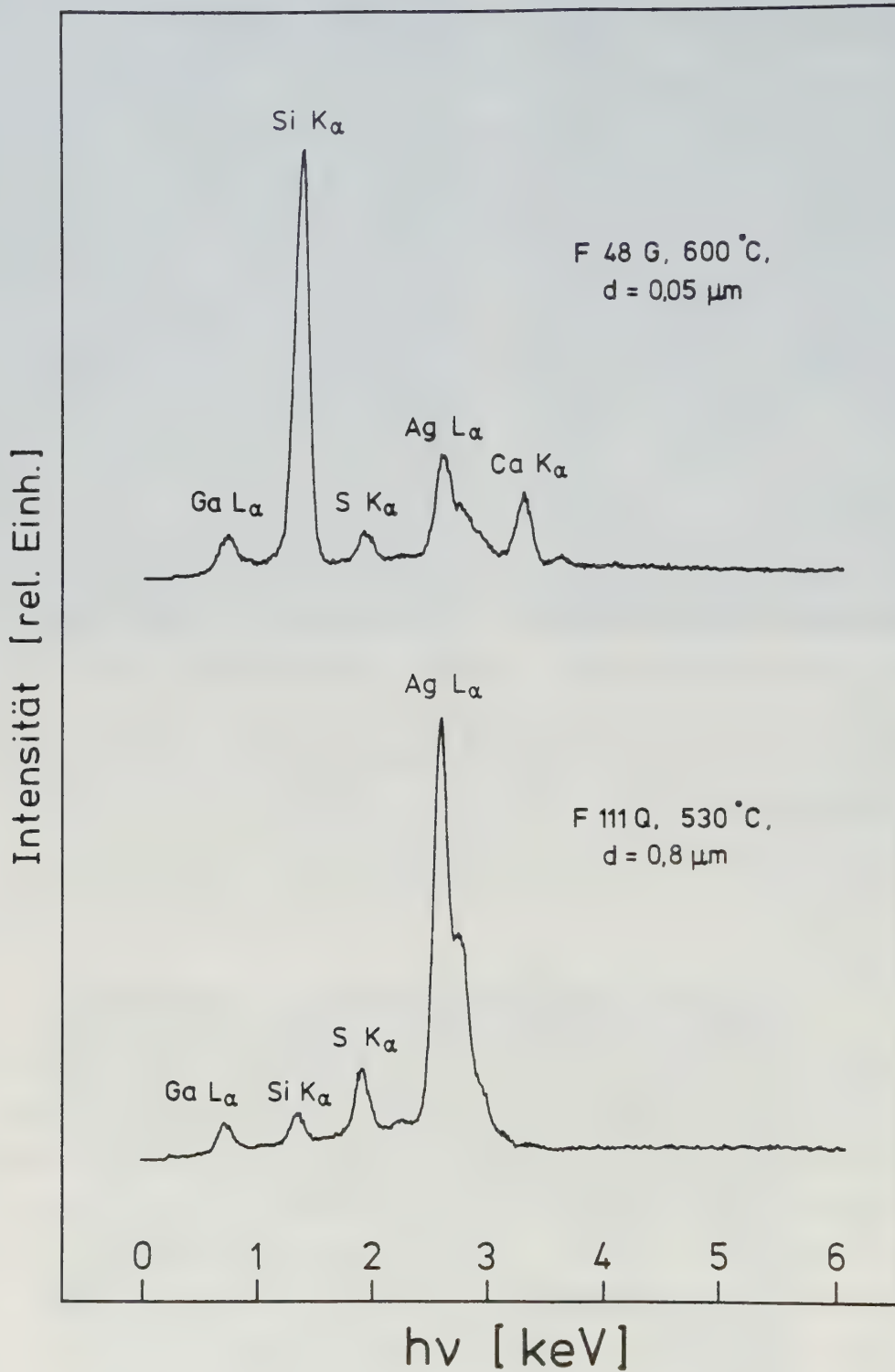


Abb. 14: Vergleich zweier polykristalliner Ag-Ga-S-Aufdampfschichten mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde und Identifikation der Elemente (EDAX). Wegen der geringen Schichtdicke (0,05 µm) von F 48 G dominiert im oberen Spektrum eine Si-Linie, die, wie auch die Ca-Linie, vom Glassubstrat herrührte. Die Si-Linie kam bei der 16 mal dickeren Probe F 111 Q viel schwächer heraus.

stanten untereinander zeigt Übereinstimmung im Bereich der Fehlergrenzen für GaS : Ag und eine Abweichung von 1% bei der hexagonalen ζ -Phase:

	GaS : Ag rhomboedrisch	Ag ₇ Ga ₃ (ζ -Phase) hexagonal
Literaturwert:	$a = 3,587 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 23,20 \text{ (8) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$a = 2,887 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 4,675 \overset{\circ}{\text{\AA}}$
Schicht:	$a = 3,589 (\pm 0,002) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 23,20 (\pm 0,01) \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$a = 2,8762 (\pm 0,0002) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 4,7142 (\pm 0,0003) \overset{\circ}{\text{\AA}}$

Zum qualitativen Nachweis der Elemente (EDAX $\equiv$ Elemental Identification by Energy Dispersive Analysis of X-Rays) wurde die Elektronenstrahl-Mikrosonde eingesetzt. Die Spektren der charakteristischen Röntgenstrahlung beider Schichttypen sind in Abb. 14 gezeigt. Die Schicht (Probe F 48 G), die in den Guinieraufnahmen nur Linien einer Ag-Ga-Legierung (Ag₇Ga₃, ζ' -Phase) zeigte, enthielt auch noch nachweisbare Mengen Schwefel. Es war daher nicht erkennbar, ob dieser Schwefel Bestandteil einer noch amorphen Phase ist, ob er sich in die hexagonale Struktur der ζ' -Phase (Ag₇Ga₃ : S) einbaut, oder ob vielleicht geringe, mit der Röntgenstrukturanalyse nicht mehr nachweisbare Mengen eines Sulfids Bestandteil der Schicht sind. Bei der Schicht F 111 Q war der Ag-Peak sehr stark ausgeprägt, in guter Übereinstimmung mit den kräftigen Reflexen der Ag-reichen α -Phase auf dem Röntgenfilm.

5.1.3 Chalkopyrit-Phase

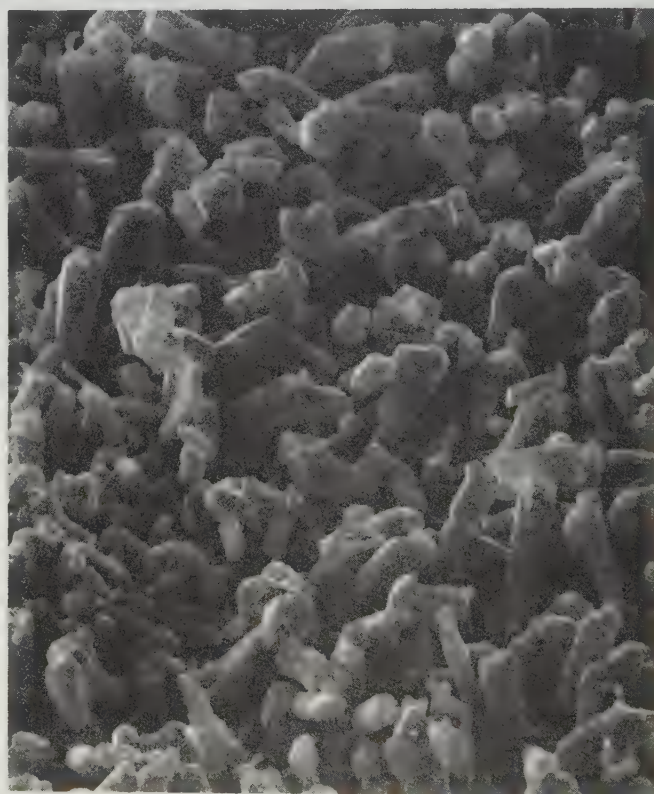
Erst bei Substrattemperaturen oberhalb von knapp 600°C wurde das Wachstum grüngelb gefärbter, polykristalliner AgGaS₂-Schichten mit einer rauhen Oberfläche beobachtet. Guinieraufnahmen zeigten neben den Linien der für AgGaS₂ charakteristischen Chalkopyrit-Struktur auch intensive Reflexe von Ag-Ausscheidungen, deren Intensität mit höherer Substrattemperatur und kleinerer Aufdampftrate abnahm. Die Gitterkonstanten betrugen $a = 5,761 (\pm 0,003) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und $c = 10,289 (\pm 0,007) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen kristalliner Pulver (42, 73 - 79) überein. Ein Röntgenbeugungsspektrum (Abb.41) und die

Auswertung der Gitterkonstanten (Tab. 6) sind im Anhang (Kap. 8.2) angegeben.

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten zwei verschiedene Formen des Wachstums in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Wie aus Abb. 15 zu ersehen ist, ging unterhalb von 650°C das Wachstum einzelner Kristallite von $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $2\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser, die in gleichmäßigem Abstand zueinander standen, direkt von der Substratoberfläche aus. Oberhalb dieser scharf definierten, kritischen Temperatur bildeten sich dagegen zahlreiche, wahllos ausgerichtete, langgestreckte Kristallite.



Substrattemperatur $< 650^{\circ}\text{C}$



Substrattemperatur $> 650^{\circ}\text{C}$

Abb. 15: REM-Aufnahmen von zwei typischen Wachstumsformen polykristalliner AgGaS_2 -Aufdampfschichten auf Quarz, aufgenommen unter einem Winkel von 45° zur Oberfläche bei 3000facher Vergrößerung.

5.2 Wachstum und Struktur von AgGaS_2 -Schichten bei thermischer Verdampfung aus einem Schiffchen

Das Flash-Verfahren ermöglicht die Herstellung polykristalliner AgGaS_2 -Schichten bei hohen Substrattemperaturen oberhalb von 600°C aus einer stöchiometrischen Gasphase (Kap. 5.1). Es lag aber durchaus nahe, daß bei so hohen Temperaturen auch aus einem unstöchiometrisch zusammengesetzten Dampf AgGaS_2 -Schichten wachsen können, wenn die überschüssigen Komponenten aus dem Kristall ausgeschieden werden und ins Vakuum zurückdampfen. In Vorversuchen zur thermischen Verdampfung von AgGaS_2 stellte sich heraus, daß AgGaS_2 -Pulver unterhalb der Schmelztemperatur (970°C) schon bei Temperaturen von 800°C aus dem festen Zustand sublimiert. Dabei zersetzte sich das Material, und das Pulver war nach dem Versuch von feinen, metallisch glänzenden Nadeln überzogen. Bei Verdampfungstemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes blieben bis zu Temperaturen von 1450°C Reste des Ausgangsmaterials in Form aufgeschmolzener Metalltropfen im Schiffchen zurück. Als Folge der hier festgestellten Zersetzungseigenschaften von AgGaS_2 -Pulver ist eine schwefelreiche Zusammensetzung der Dampfphase zu erwarten. In Ergänzung zu den Aufdampfversuchen mit dem Flash-Verfahren wurden daher auch einige Experimente zur Verdampfung aus einer Quelle (Einzelquellenverdampfung) durchgeführt.

Durch Einzelquellenverdampfung bei Substrattemperaturen oberhalb von 600°C hergestellte Schichten waren grüngelb gefärbt und besaßen eine raue Oberfläche. Guinieraufnahmen der in einem evakuierten Quarzrohr (Kap. 4.4) hergestellten Schichten zeigten Reflexe von AgGaS_2 und (schwächer ausgeprägt) von Ag, die bei hohen Substrattemperaturen ganz verschwanden. Aufnahmen der Oberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 16) zeigten eine schuppenähnliche Struktur entlang der Oberfläche an kälteren Stellen und ungerichtetes Wachstum im heißeren Bereich. Durch die Lage des Substrates parallel zur Achse des Quarzrohres war der Dampfstrom tangential zur Substratoberfläche gerichtet.



kältere Stelle



heißere Stelle

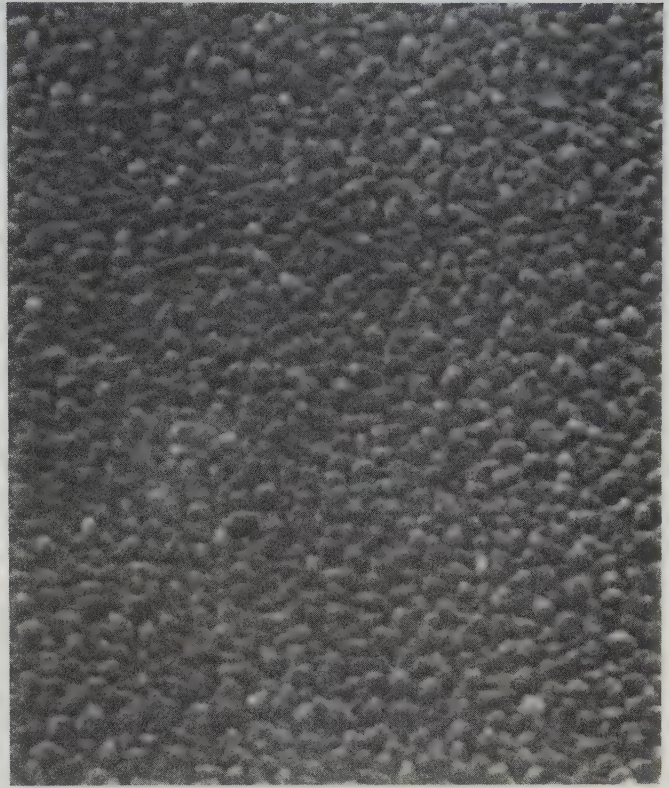
Abb. 16: REM-Aufnahmen von der Oberfläche einer durch Einzelquellenverdampfung entstandenen, polykristallinen AgGaS_2 -Schicht, aufgenommen unter einem Winkel von 45° bei 10 000facher Vergrößerung.

Auch die in der Vakuumanlage VE 7700 durch Verdampfung aus einem Schiffchen entstandenen AgGaS_2 -Schichten enthielten Ag-Ausscheidungen. Unabhängig von der Wahl der Aufdampfmethode (Flash-Verfahren oder Einzelquellenverdampfung) nahm die Intensität der Ag-Reflexe bei höherer Substrattemperatur und kleinerer Aufdampftrate ab. Ag-Ausscheidungen waren im Lichtmikroskop an ihrem metallischen Glanz zu erkennen. Bei kleineren Aufdampfraten wuchsen sie in Form langer Whisker. Eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 17) zeigt die Gegenüberstellung zweier gleich dicker, bei gleicher Temperatur gewachsener Schichten. Auf der Schicht F 129 Q, die mit der hundertfachen Aufdampftrate im Vergleich zur Schicht F 126 Q gewachsen

war, sind diese Whisker gut zu sehen. Röntgenfilme von F 126 Q zeigten nur noch sehr schwach ausgeprägte Ag-Reflexe im Vergleich zu den AgGaS_2 -Linien. In REM-Photographien waren keine Ag-Ausscheidungen zu erkennen, und die Schicht besaß eine relativ glatte Oberfläche.



F 129 Q, $d = 0,1 \mu\text{m}$
Substrattemperatur 640°C
Aufdampfrate $1410 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{h}$



F 126 Q, $d = 0,1 \mu\text{m}$
Substrattemperatur 640°C
Aufdampfrate $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{h}$

Abb. 17: REM-Aufnahmen zweier thermisch mit verschiedenen Raten aus einem Schiffchen verdampfter, polykristalliner AgGaS_2 -Schichten. Ag wächst in Form von Whiskern aus der Oberfläche heraus. Der Aufnahmewinkel betrug 45° zur Oberfläche, und die Vergrößerung ist 10 000fach.

5.3 Wachstum und Struktur aufgestäubter Schichten

In Aufdampfversuchen (Flash-Verdampfung, Einzelquellenverdampfung) konnte gezeigt werden, daß die Herstellung polykristalliner AgGaS_2 -Schichten prinzipiell möglich ist. Dazu werden allerdings im Gegensatz zu anderen ternären Chalkopyrit-Verbindungen hohe Substrattempera-

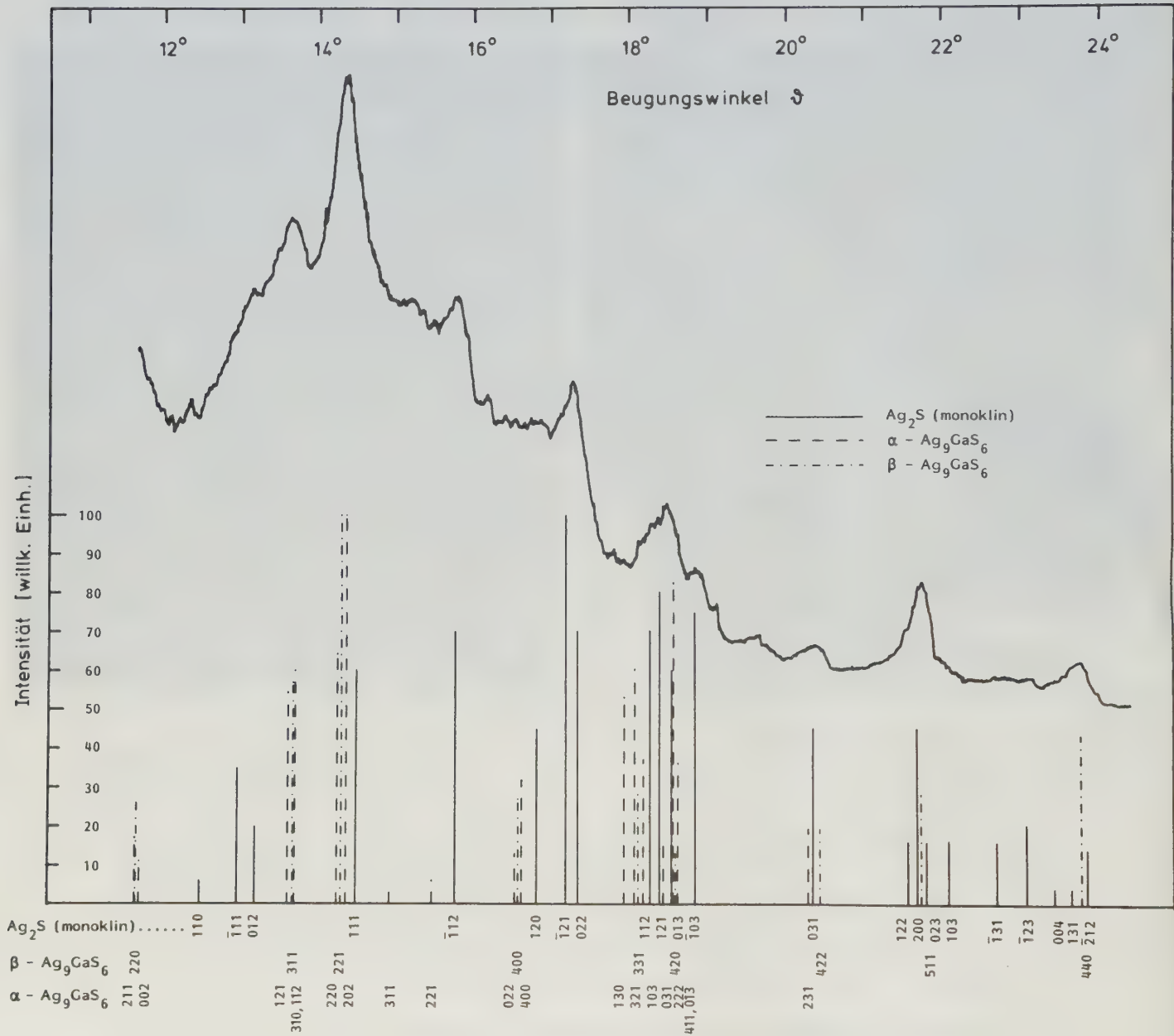


Abb. 18: Röntgenbeugungsspektrum einer polykristallinen Sputterschicht, bestehend aus Ag_2S und Ag_9GaS_6 . Die Schicht wurde in reiner Argonatmosphäre aufgestäubt. Das obere Teilbild zeigt das Spektrum der Schicht, im unteren Teilbild sind die Reflexe der Pulveraufnahmen von Ag_2S (80) und Ag_9GaS_6 (70) dargestellt, deren relative Intensität proportional zur Länge der gezeichneten Linien ist.

turen von mehr als 600°C benötigt. Offenbar erfordert die Reaktion zum Aufbau der Kristallstruktur (vgl. Modellvorstellungen in Kap. 6.1) an der Substratoberfläche eine hohe Aktivierungsenergie. Die Beschichtung großer Flächen im Vakuum wäre bei so hohen Temperaturen mit erheblichem Aufwand verbunden, so daß eine technische Anwendung von AgGaS_2 aus dieser Sicht nur noch mit Einschränkungen in Frage käme. Ziel weiterer Herstellungsversuche mußte daher sein, die ungewöhnlich hohen Substrattemperaturen durch Einflußnahme auf das Herstellungsverfahren zu senken. Dazu wurden einige Experimente mit Hilfe der Kathodenzerstäubung durchgeführt, einem Verfahren, das die Vorteile einer stöchiometrischen Gasphase und einer höheren kinetischen Energie der Gasteilchen (Kap. 4.1) miteinander vereint. Die höhere kinetische Energie sollte die fehlende thermische Energie an der Substratoberfläche bei $T_S < 600^\circ\text{C}$ ersetzen.

Wie schon beim Flash-Verfahren zeigte sich auch bei der Herstellung von AgGaS_2 -Schichten durch Kathodenzerstäubung der starke Einfluß der Substrattemperatur. Während bei unbeheiztem Substrat ($T_S \approx 20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$) in reiner Argonatmosphäre schwarze, amorphe Schichten mit glatter Oberfläche entstanden, enthielten die Schichten bei höheren Temperaturen ($250^\circ\text{C} \leq T_S \leq 450^\circ\text{C}$) eine schwarz gefärbte kristalline Phase. Gab man H_2S zum Sputtergas dazu, so wuchsen im Temperaturbereich von 20°C bis 300°C amorphe Schichten, deren Farbe von gelb (20°C) bis dunkelbraun (300°C) variierte. Erst oberhalb von 300°C trat auch unter H_2S -Zusatz Kristallisation ein.

Ein typisches Röntgenspektrum dieser kristallinen Phase ist in Abb. 18 gezeigt. Eine befriedigende Erklärung des Spektrums, dessen Linien im Bereich kleiner Beugungswinkel, d.h. bei großen d-Werten, zu finden waren, konnte nur unter der Annahme der gleichzeitigen Existenz von kristallinem Ag_2S und Ag_9GaS_6 (Argyrodit) erreicht werden. Zum Vergleich wurden in die Darstellung Lage und Intensität der Pulver-Reflexe (70, 80) beider Verbindungen eingezeichnet, allerdings ohne Berücksichtigung von Intensitätsunterschieden, die sich aus dem Mengenverhältnis beider Substanzen zueinander ergeben würden. Die meisten Linien stehen so eng beieinander, daß deren Überlagerung auf dem Film eine charakteristische Intensitätsverteilung zur Folge hat. Für eine Untersuchung in

der normalen Guinier-Kammer, die schärfere Linien liefern würde, stand zu wenig Material zur Verfügung.

Interessant ist auch die Beobachtung, daß in Gegenwart von H_2S amorphe Schichten noch bei höheren Temperaturen (bis zu 300°C) wuchsen. Offenbar zwang der zusätzliche Schwefeleinbau das System in die amorphe Phase, weil die thermische Energie zum Aufbau der Chalkopyrit-Struktur nicht ausreichte. Daß die Kristallisation durch Verunreinigungen oder Kratzer in der Substratoberfläche gefördert wird, beweist Abb. 19. Auf dem Glassubstrat erkennt man amorphe und kristallisierte Bereiche in unmittelbarer Nachbarschaft. Schwarze Kristallite bildeten sich an parallel verlaufenden Linien, vermutlich Verunreinigungsspuren, die vom Abwischen der Substratoberfläche herrührten.

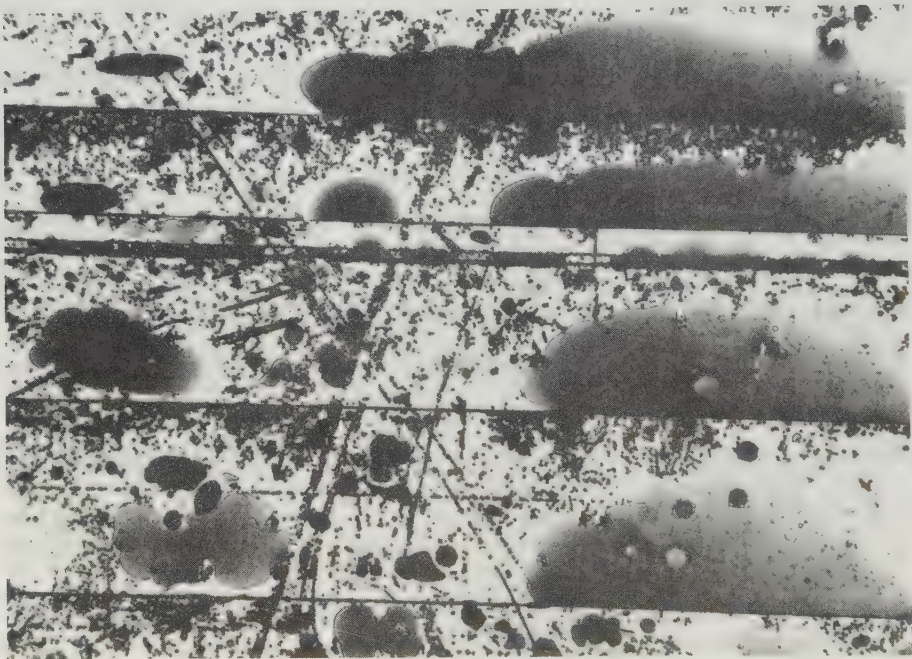


Abb. 19: Die Aufnahme von einer bei 250°C unter H_2S -Zugabe auf Glas gewachsenen Schicht mit dem Lichtmikroskop zeigt amorphe Bereiche (dunkle Flächen) neben kleinen Kristalliten, die sich an Verunreinigungen oder Kratzern gebildet haben ($V = 50 \times$).

5.4 Kristallisation und Reaktion bei Nachbehandlungsversuchen

In Aufdampfversuchen gelang die Herstellung von polykristallinen AgGaS_2 -Schichten nur bei Substrattemperaturen, die für technologische Zwecke

ungünstig hoch waren. Bemühungen um eine Herabsenkung der Herstellungstemperatur mit Hilfe der Kathodenzerstäubung brachten nicht den gewünschten Erfolg. Um dieses Ziel dennoch zu erreichen, bot sich die Möglichkeit der Kristallisation aus der amorphen Phase an. Amorphe Schichten selbst besaßen nur kleine Dunkelwiderstände ($\rho_D \approx 10^{-6} \Omega \text{cm}$) und zeigten kaum Photoleitung. Die meisten ternären Chalkopyrit-Verbindungen reagieren jedoch sehr empfindlich durch Änderung ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften auf geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung nach einer Glühung in Vakuum oder Chalkogenatmosphäre (9). Die Nachbehandlung von Schichten durch Tempern in Vakuum oder Schwefel wurde daher sehr ausführlich untersucht. In diesem Kapitel wird zunächst auf strukturelle Veränderungen eingegangen, eine Beschreibung der elektrischen Eigenschaften im Zusammenhang mit dem Nachbehandlungsprozeß schließt sich in Kapitel 5.7 an.

Gelbe und schwarze, amorphe Schichten wurden in Vakuum und Schwefelatmosphäre bei Temperaturen von 200°C bis 600°C getempert. Die gelben Schichten behielten nach dem Experiment ihre Farbe bei, während sich bei schwarzen Schichten ein Farbumschlag nach gelb bei 400°C in Schwefelatmosphäre und bei 600°C im Vakuum vollzog. Bei 600°C getemperte Schichten waren stark angegriffen *).

Die Entwicklung der Kristallstruktur ließ sich mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse feststellen. Nicht getemperte und bei 200°C getemperte Schichten waren amorph. Bei 250°C erschienen zum erstenmal sehr schwach die intensiven Reflexe von AgGaS_2 , die auf eine beginnende Kristallisation hindeuteten. Bei 300°C bis 500°C waren Linien einer tetragonalen, der Chalkopyrit-Phase ähnlichen Struktur deutlich zu erkennen. Erst bei 600°C traten alle Linien der Chalkopyrit-Struktur auf.

In Abb. 20 wurden die Röntgenbeugungsspektren unterschiedlich nachbehandelter Teilproben von ein und derselben Schicht zusammenge-

*) 600°C liegt bereits nahe am Erweichungspunkt von Glas.

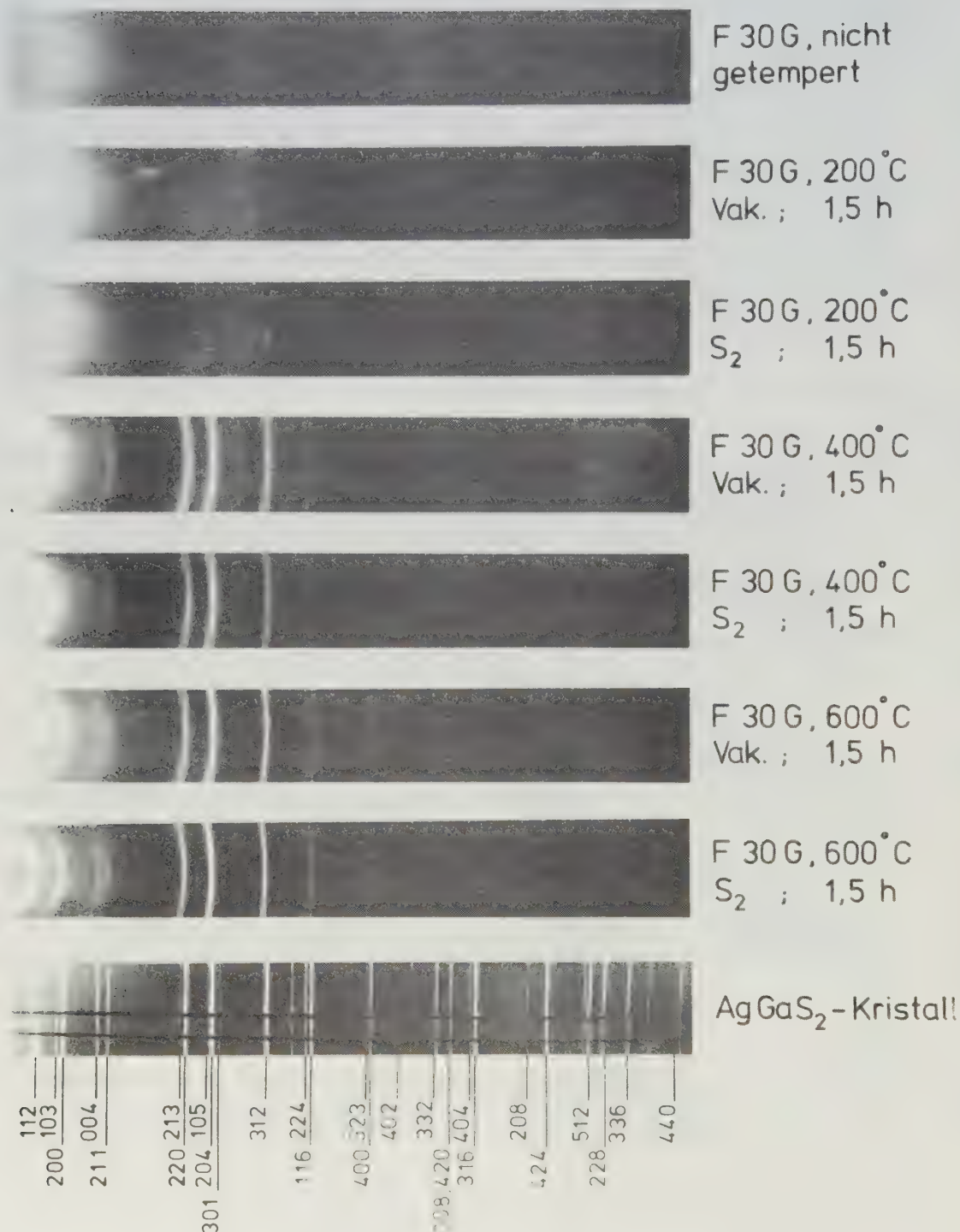


Abb. 20: Kristallisation einer gelben AgGaS₂-Schicht unter verschiedenen Temperbedingungen.

stellt, die alle charakteristischen strukturellen Merkmale sichtbar werden lassen. Zum Vergleich wurde auch ein Röntgenfilm von kristallinem AgGaS_2 -Pulver hinzugefügt. Bei Auswertung der Röntgenfilme (vgl. Anhang, Kap. 8.2, Tab. 7) wurden folgende Eigenschaften festgestellt:

- 1) Intensität und Lage der Röntgenreflexe hing nur von der Temperatur, nicht aber davon ab, ob im Vakuum oder in Schwefelatmosphäre getempert wurde.
- 2) Bei 300 °C bis 500 °C trat eine der AgGaS_2 -Struktur ähnliche Phase auf, bei der die Reflexe des AgGaS_2 noch nicht vollständig entwickelt waren. Der {200}-Reflex und der {004}-Reflex fehlten. Zu beiden Seiten des {112}-Reflexes waren zwei nicht identifizierte helle Reflexe zu erkennen. Zu beiden Seiten des {312}-Reflexes erschienen ebenfalls zwei schwache, verbreiterte Linien. Weiter rechts liegende Reflexe waren schwach ausgeprägt und verbreitert, besaßen aber alle nahezu ihre richtige Lage. {224}- und {116}-Reflex erschienen nur als eine Linie. Bei genauerem Hinsehen ist in Abb. 20 zu erkennen, daß bei der 400 °C-Schicht {220}- und {204}-Reflex näher zusammenstehen als bei der 600 °C-Schicht und dem Kristallpulver.
- 3) Die Chalkopyrit-Struktur war erst bei 600 °C vollständig entwickelt.

Bei der AgGaS_2 -ähnlichen Phase tauchen einige Reflexe nicht auf, z.B. {200}- und {004}-Reflex. Auf der anderen Seite ist der zum {220}-Reflex eines kubischen Gitters korrespondierende {204}-Reflex gut zu sehen, so daß eine ungeordnete kubische Phase ausgeschlossen werden muß. In einer ungeordneten kubischen Phase säßen die Atome Ag und Ga statistisch verteilt auf Metallgitterplätzen. Dadurch würde die tetragonale Elementarzelle aufgehoben. Da in der tetragonalen Chalkopyrit-Struktur $c \approx 2a$ gilt, erhielte dieselbe Netzebene, die in der Ch-Struktur mit {204} bezeichnet wurde, in der kubischen Zinkblende-Struktur (wegen $c = a$) die Indizierung {202}. Als Folge der kubischen Gittersymmetrie sind aber die {202}-, {220}- und {022}-Ebenen äquivalent, so daß nur noch der {220}-Reflex auftreten dürfte. Aus demselben Grund müßte der {004}-Reflex, der in einer kubischen Phase dem {002}-Reflex entspricht, dann mit dem {200}-Reflex zusammenfallen.

In der Hochtemperatur-Guinier-Kammer konnte die Veränderung der Gitterkonstanten während der Kristallisation aus der amorphen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur kontinuierlich beobachtet werden. Für diese Messung wurde eine Schicht von der Unterlage abgekratzt, pulve-

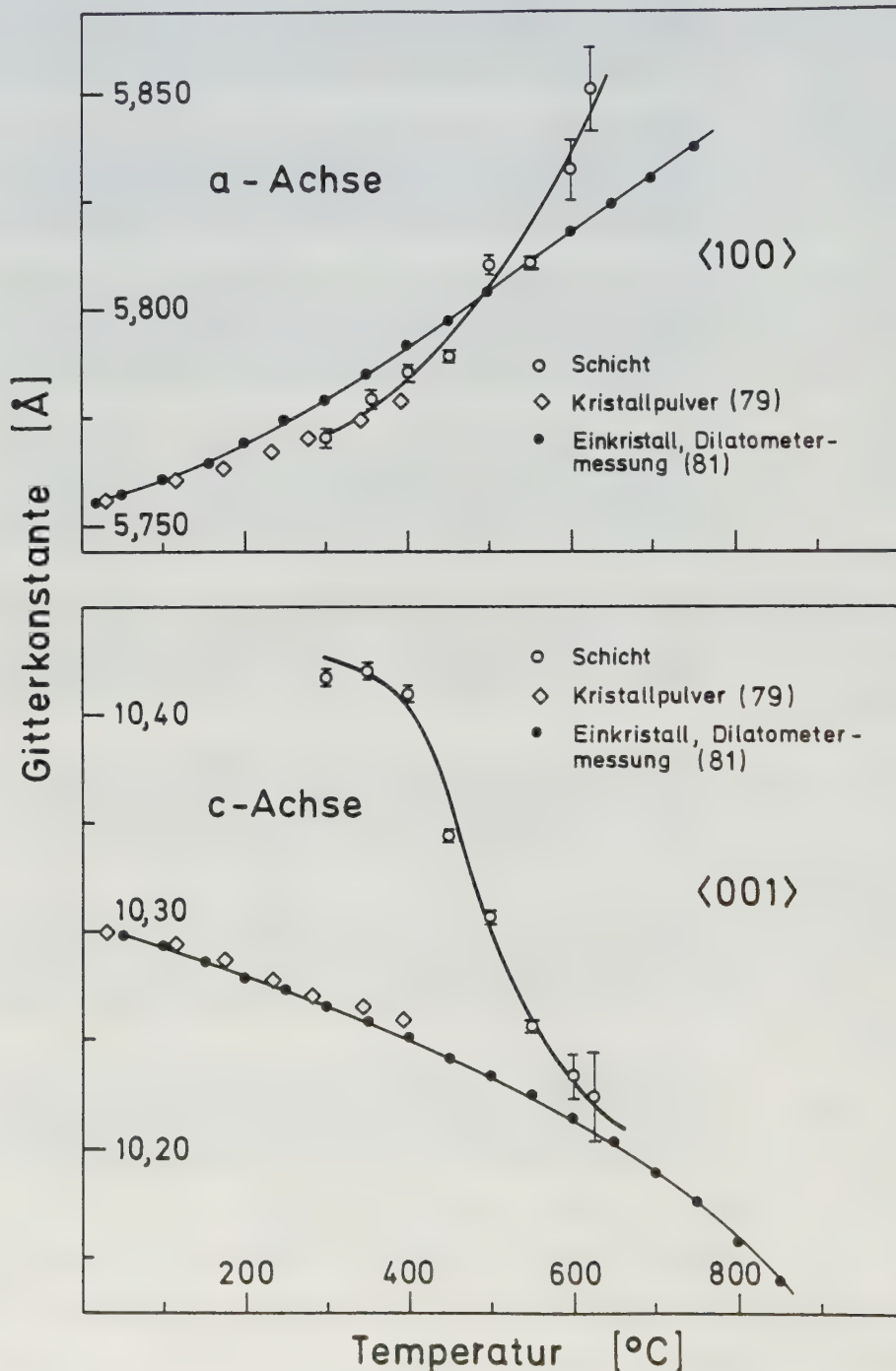


Abb. 21: Änderung der Gitterkonstanten bei der Kristallisation einer AgGaS_2 -Schicht aus der amorphen Phase im Vergleich zur thermischen Ausdehnung (bzw. Kontraktion) des Einkristalls.

risiert und im Temperaturbereich von 20°C bis 800°C untersucht. Das Temperverhalten der Schicht war in vier Stufen zu beschreiben:

- 1) Durchgang durch eine amorphe Phase im Temperaturbereich von 20°C bis 300°C,
- 2) Kristallisation und Aufbau der Chalkopyrit-Elementarzelle im Temperaturbereich von 300°C bis 600°C,
- 3) Bildung einer neuen unbekannten Phase Φ_1 bei gleichzeitigem Verschwinden der Chalkopyrit-Struktur im Temperaturbereich von 570°C bis 680°C,
- 4) Bildung einer anderen Phase Φ_2 und elementaren Silbers (oder der α -Phase einer Ag-Ga-Legierung) bei gleichzeitigem Verschwinden der Phase Φ_1 im Temperaturbereich von 680°C bis 800°C.

Die Bildung neuer Phasen Φ_1 und Φ_2 sowie das Auftreten von elementarem Silber deuten auf eine Zersetzung des Materials (oberhalb von 600°C im N_2 -Strom) hin. Zum Vergleich wurde derselbe Versuch mit vorreagiertem, gepulvertem Bridgman-gezogenem Material ausgeführt. Im ganzen Temperaturbereich von 20°C bis 800°C wurde hier nur die Chalkopyrit-Phase beobachtet.

Von besonderem Interesse waren die Kristallisationsvorgänge im Temperaturbereich von 300°C bis 600°C. Zwar fand der Übertritt aus der amorphen in die kristalline Phase schon bei 300°C statt, doch vollzog sich der Aufbau der Chalkopyrit-Struktur erst allmählich mit steigen der Temperatur. Dies zeigt eine Auswertung der Gitterkonstanten. In Abb. 21 sind die Gitterkonstanten von Schicht und Einkristall (79, 81) einander gegenübergestellt. Während die a-Achsen ($\langle 100 \rangle$ -Achsen) ungefähr übereinstimmen, schrumpft die Länge der c-Achse ($\langle 001 \rangle$ -Achse) der Schicht sehr stark und erreicht erst bei 600°C den Wert des kristallinen Materials. Im Zusammenhang mit unserer Fragestellung nach dem Wachstum polykristalliner $AgGaS_2$ -Schichten bei Temperaturen unterhalb von 600°C bedeutet dies, daß die amorphe Phase bereits bei 300°C in einem zur Ch-Struktur ähnlichen, tetragonalen Gitter kristallisiert, daß aber die Chalkopyrit-Struktur von $AgGaS_2$, wie schon bei der Vakuumverdampfung, genaugenommen erst bei 600°C vorliegt.

Das Verhalten schwarzer, amorpher Schichten gegenüber Temperungen im Vakuum oder Schwefelatmosphäre ist in Abb. 22 zu sehen. Bereits bei der unbehandelten Probe F 39 G waren einige schwache Reflexe zu erkennen, die von vermutlich fein verteilten Ag-Kristalliten herrührten. Die eigentliche Kristallisation wurde aber erst nach einer Temperung bei 400°C

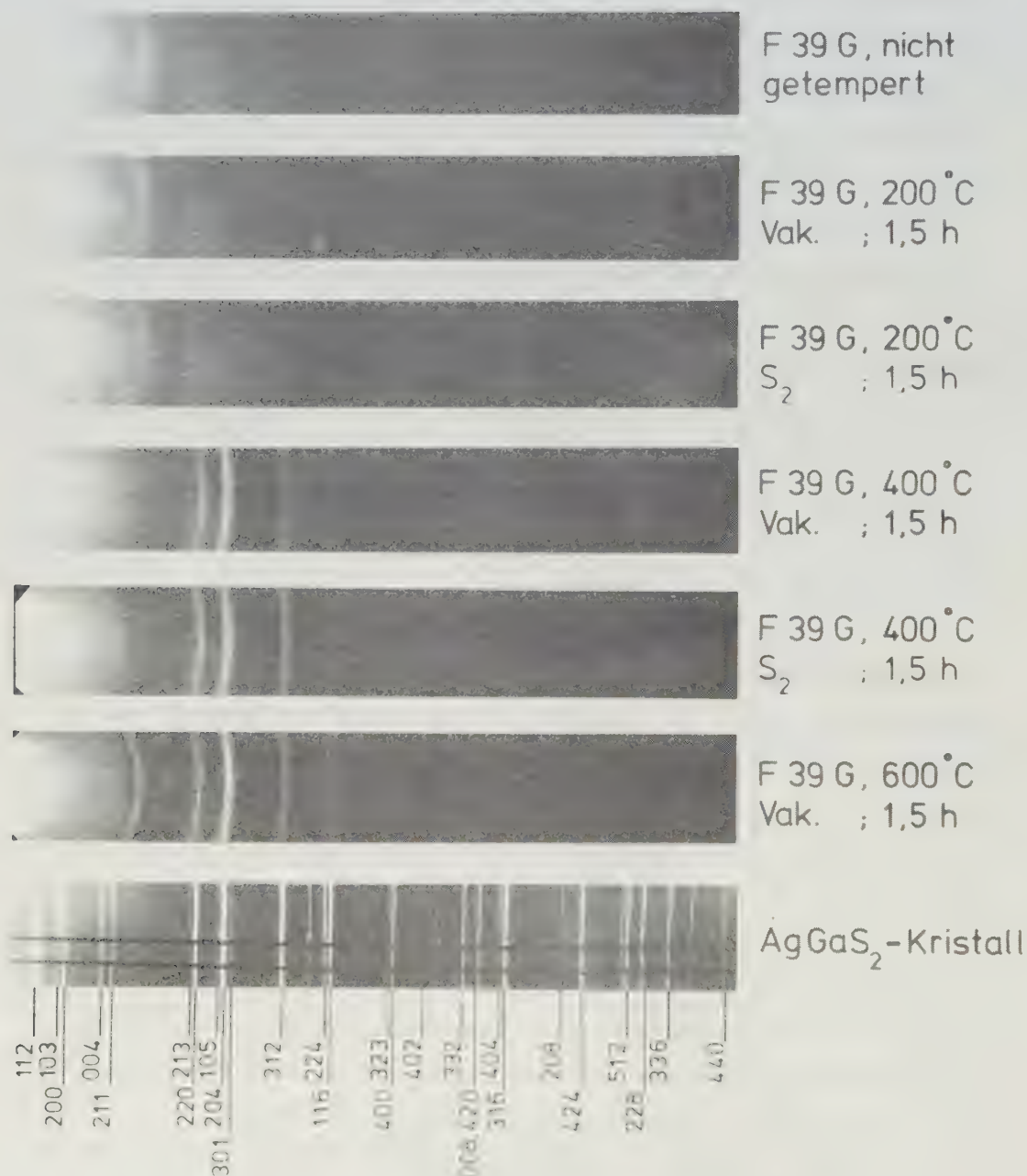


Abb. 22: Kristallisation einer schwarzen AgGaS₂-Schicht unter verschiedenen Temperbedingungen.

deutlich. Auf der Guinier-Aufnahme der im Vakuum getemperten Schicht wurden die Reflexe der AgGaS_2 -ähnlichen Phase sichtbar, dazu die Ag-Linien. Im Bereich großer d-Werte (links) befinden sich mehrere Linien, die mit der Anwesenheit von Ag_2S - und Ag_9GaS_6 -Kristalliten analog zu den Sputterschichten (Kap. 5.3) erklärt werden können. Bei einer 400°C -Temperung in Schwefelatmosphäre tauchten keine Fremdphasen auf, und man erhielt ein ähnliches Röntgenbeugungsmuster wie schon bei den gelben Schichten *). Bei 600°C im Vakuum traten Ag-Ausscheidungen neben der hier immer noch unvollkommen kristallisierten AgGaS_2 -Phase auf. Die bei 600°C in Schwefel getemperte Probe war völlig zerstört, so daß eine Untersuchung hierzu entfiel. Die Deformation der Elementarzelle zeigte sich in den Röntgenspektren deutlich durch den verringerten Abstand von $\{220\}$ - und $\{204\}$ -Reflex. Die Reflexe des AgGaS_2 wurden ausgemessen und eine Bestimmung der Gitterkonstanten (Tabelle 8, Anhang, Kap. 8.2) versucht. Diese ist wegen der hohen Linienbreiten und der Überlappung von $\{224\}$ - und $\{116\}$ -Reflex nicht sehr genau. Man findet jedoch, daß das Verhältnis von c/a auch hier wieder größer ist als beim Kristall.

Aus diesen Röntgenuntersuchungen ging hervor, daß die gelben, amorphen Schichten nach einer Temperung dem kristallinen Material ähnlicher waren als die schwarzen. Da schwarze Schichten Ag-Ausscheidungen oder andere Fremdphasen des Ag-Ga-Phasendiagramms enthielten, wurden die elektrischen Messungen an gelben, nachbehandelten Schichten durchgeführt.

5.5 Experimente zur chemischen Zusammensetzung

Bisher wurde über verschiedene Herstellungs- und Nachbehandlungsexperimente mit AgGaS_2 -Schichten berichtet. Die Untersuchung der

*) Ein solches Verhalten ist offensichtlich auf eine Anreicherung der Schicht mit Schwefel zurückzuführen. Ähnliche Temperreaktionen wurden auch an metallischen Ag-Ga-Legierungsschichten gefunden. Nach Temperung bei 400°C im Vakuum blieb die Legierungsphase stabil, nach Temperung in Schwefelatmosphäre reagierte die metallische Phase zu $\text{Ag}_9\text{GaS}_6 + \text{AgGaS}_2$.

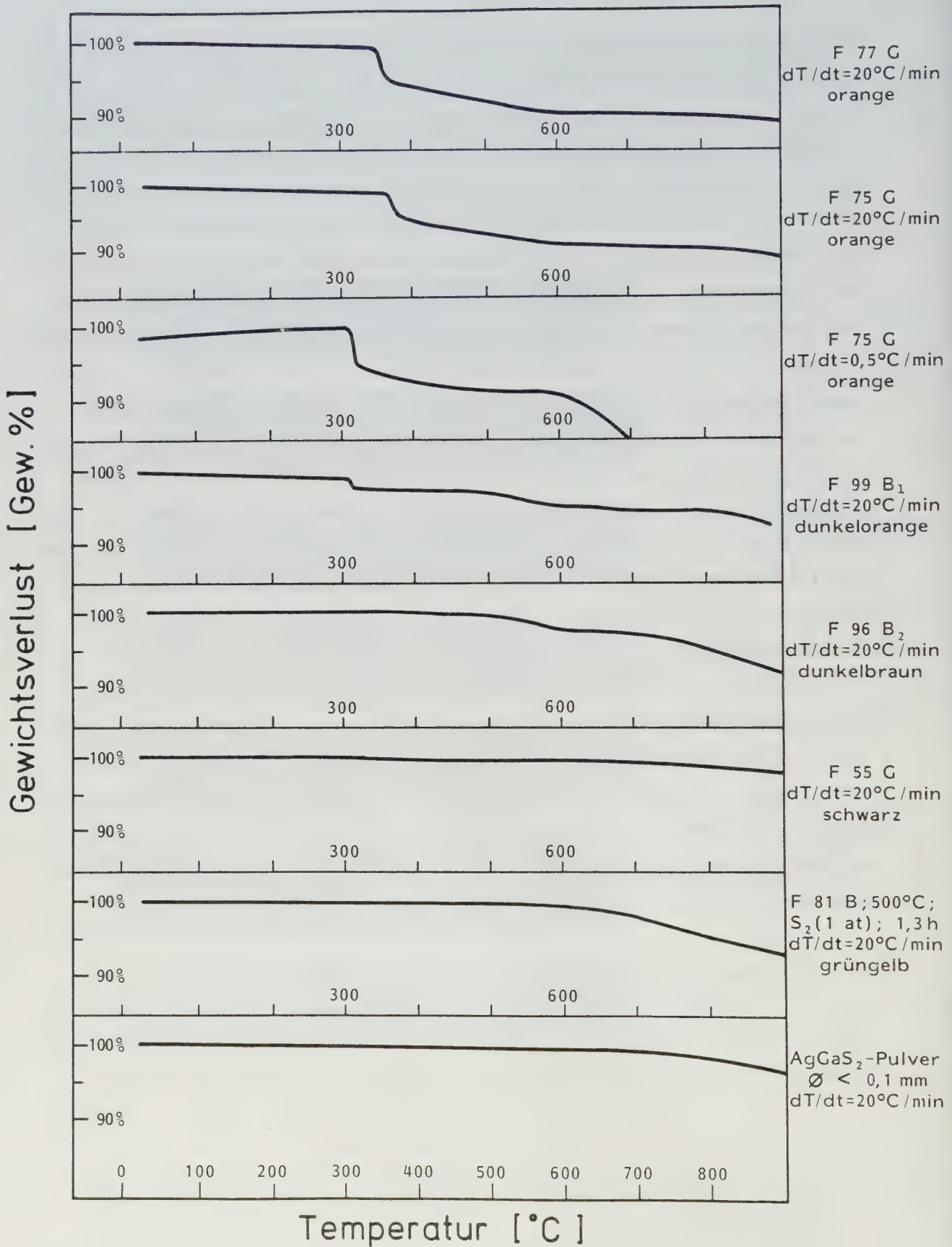


Abb. 23: Gewichtsverlust beim Erhitzen verschiedener AgGaS₂-Materialproben in der Thermowaage.

dabei aufgetretenen kristallinen Phasen und Verbindungen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse deutet auf komplizierte Vorgänge beim Wachstum dieser ternären Verbindung aus einer stöchiometrischen Gasphase in einem offenen System hin. Die Röntgenstrukturanalyse in der hier benutzten Weise liefert nur Informationen über Verbindungen im kristallinen Zustand. Besonders die chemische Zusammensetzung der gelben und schwarzen, amorphen Schichten war im Zusammenhang mit der Herstellung interessant, denn bei höheren Substrattemperaturen nahm die Tendenz zum Wachstum unstöchiometrisch zusammengesetzter Schichten zu. Eine genaue chemische Analyse war jedoch wegen der anfallenden geringen Mengen mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden praktisch nicht möglich. Trotzdem konnte auf indirekte Weise durch Verknüpfung der Ergebnisse von Temperreaktionen und der chemischen Analyse dickerer Schichten mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie ein einigermaßen klares Bild über die grundlegenden Unterschiede zwischen gelben und schwarzen Schichten gewonnen werden.

5.5.1 Schwefelverluste bei der Kristallisation amorpher Schichten

Eine typische Erscheinung bei der Temperung war der bei gelben, amorphen Schichten zu beobachtende Schwefelverlust (vgl. Kap. 4.8). Um genauere Kenntnis über diese Ausdiffusion von Schwefel zu erhalten, wurden einige dickere Schichten mit der Thermowaage untersucht. Folgende Materialproben wurden einander gegenübergestellt:

orange	, amorph
dunkelorange	, amorph
dunkelbraun	, amorph
schwarz	, amorph
grüngelb	, polykristallin nach Temperung (500°C, S ₂ (1 at), 1,3h)
AgGaS ₂ -Pulver	, polykristallin (Bridgman-Material mit Korndurchmesser < 0,1 mm)

In Abb. 23 sind die Gewichtsverlustkurven in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde mit einer Ausnahme in allen Fällen konstant bei 20°C/min gehalten.

Das Verhalten der (wegen ihrer Dicke hier) orange gefärbten, amorphen Schichten war durch zwei Kurvenabschnitte gekennzeichnet. Der erste, schnell ablaufende Gewichtsverlust fand bei 370°C statt, danach erfolgte eine langsamere stetige Abnahme im Bereich von 380°C bis 600°C. Die weitere, bis 900°C zu beobachtende Abnahme war gering. Das Ausmaß des Gewichtsverlustes war deutlich der Farbe der amorphen Schichten zuzuordnen. Je heller die Schicht, desto stärker war die Gewichtsabnahme. Bei der dunkelbraunen Probe (F 96 B₂) fehlte der schnelle Vorgang bei 370°C ganz, und nur die zweite langsamere Abnahme bis 600°C bestand weiter. Bei der schwarzen, amorphen Schicht, der in Schwefelatmosphäre getemperten Schicht und dem AgGaS₂-Pulver fanden merkliche Gewichtsabnahmen erst oberhalb 600°C statt.

Man kann das Verhalten in der Thermowaage sehr gut zu den Beobachtungen bei Röntgenstrukturuntersuchungen an getemperten Schichten (Kap. 5.4.1) in Beziehung setzen. Der erste Schwefelverlust bei 370°C war mit der bei 300°C stattfindenden Kristallisation der amorphen Schichten gekoppelt. Die Verschiebung in der Temperatur um 70°C war auf Verzögerungseffekte zurückzuführen, d.h. entweder auf eine Ausdiffusionszeit des Schwefels aus der Schicht oder einfach darauf, daß das Thermoelement bei der schnellen Aufheizrate von 20°C/min eine höhere Temperatur anzeigte, als der Tiegel wirklich besaß. Durch eine Verlangsamung der Aufheizrate um das 40fache auf 0,5°C/min gelang es, diesen Kurvenabfall bei etwa 310°C zu finden. Um eventuelle andere Ursachen auszuschalten, geschah dies mit zwei Teilproben von ein und derselben Schicht (F 75 G) *).

Der zweite, langsamere voranschreitende Verlust im Bereich von 300°C bis 600°C fand während der Kristallisationsphase, d.h. dem Aufbau der Chalkopyrit-Struktur statt und war nur an gelben und braunen, nicht aber an schwarzen Schichten zu beobachten. Offenbar bestand

*) Die nur scheinbar vorhandene Gewichtszunahme zu Beginn ist auf eine Apparatur-Drift während der Langzeit-Messung zurückzuführen, die auch in einer Messung mit leerem Tiegel auftrat.

bei schwarzen Schichten ein Schwefeldefizit. Keine Ausdiffusion von Schwefel zeigten die bereits kristallisierten Materialien, weder die absichtlich in Schwefel getemperte Schicht, noch das kristalline Bridgman-Material. Die Gewichtsverluste oberhalb von 600°C wurden vermutlich durch Zersetzungsreaktionen hervorgerufen.

5.5.2 Chemische Zusammensetzung (Atomabsorptionsspektroskopie)

Die Restpulver aus den Thermowaagemessungen und unbehandelte Proben wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (Kap. 4.9) untersucht. Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Zur Berechnung der Zusammensetzung vor einer Untersuchung mit der Thermowaage wurde angenommen, daß nur Schwefel aus der Schicht entweicht. Der Schwefelanteil wurde unter Ergänzung auf 100 Gew. % bestimmt. Trotz eingeschränkter Meßgenauigkeit (die Genauigkeit betrug $\pm 5\%$ des Meßwertes) konnten Abweichungen von der idealen Zusammensetzung bei gelben, amorphen Schichten festgestellt werden, die außerhalb der Meßgrenzen lagen. Die gelben Schichten enthielten einen beträchtlichen Schwefelüberschuß. Getemperte und schwarze Schichten besaßen dagegen innerhalb der Meßfehler eine "stöchiometrische" Zusammensetzung. Beim Vergleich zweier, unter identischen Bedingungen entstandener Proben (F 99 B₁ und F 99 B₂) zeigte sich nur bei Ag eine Übereinstimmung zwischen direkt gemessener und zurückgerechneter chemischer Zusammensetzung innerhalb der Toleranzgrenzen. Die Ga-Gehalte differierten stärker und stimmten nur noch innerhalb der dreifachen Standardabweichung überein. Wahrscheinlich ist die Annahme, daß nur Schwefel aus den Schichten entweicht bei Temperaturen oberhalb von 600°C nicht mehr richtig (Zersetzungsreaktion, Verdampfen von AgGaS₂); der ausschlaggebende Gewichtsverlust lag aber bei gelben Schichten (F 77 G, F 75 G) im Temperaturbereich von 300°C bis 600°C, so daß die Bestimmung des Schwefelüberschusses nicht wegen einer falschen Annahme unglaublich wird.

Die Messungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie zeigten eine Übereinstimmung der untersuchten Schichten mit der stöchiometrischen Zusam-

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung verschiedener Schichten vor und nach Thermowaage-Messungen *)

Schicht Nr. Farbe	Gewichtsverlust nach TGA (Gew. %)	Heizrate (°C/min)	Chemische Zusammensetzung (AAS)			Chemische Zusammensetzung (vor TGA)		
			Ag (Gew. %)	Ga (Gew. %)	S (Gew. %)	Ag (Gew. %)	Ga (Gew. %)	S (Gew. %)
ideale Stöchiometrie						44,6	28,8	26,5
F 77 G (orange)	11,0	20	45,9 ± 2	28,2 ± 1	25,9 ± 3	41,4 ± 2	25,4 ± 1	33,2 ± 2
F 75 B (orange)	18,5	0,5	49,5 ± 3	28,2 ± 1	22,3 ± 3	41,8 ± 2	23,8 ± 1	34,4 ± 2
F 75 B (orange)	11,9	20	42,4 ± 2	27,4 ± 1	30,2 ± 3	37,9 ± 2	24,5 ± 1	37,6 ± 2
F 99 B ₂ (dunkelorange)	(keine TGA)	-	-	-	-	39,1 ± 3	23,9 ± 1	37,0 ± 2
F 99 B ₁ (dunkelorange)	6,2	20	46,4 ± 2	29,0 ± 1	24,6 ± 3	43,7 ± 2	27,3 ± 1	29,0 ± 3
F 96 B ₂ (dunkelbraun)	7,5	20	-	-	-	-	-	-
F 55 B (schwarz)	(keine TGA)	-	-	-	-	42,6 ± 2	29,7 ± 2	27,7 ± 3
F 55 G (schwarz)	2,3	20	-	-	-	-	-	-
F 81 B, 500°C; S ₂ (1 at); 1,3 h (grüngelb)	7,8	20	50,4 ± 3	31,5 ± 2	18,1 ± 3	46,8 ± 2	29,2 ± 2	24,0 ± 3
AgGaS ₂ -Pulver (grüngelb)	4,0	20	44,8 ± 2	27,8 ± 1	27,4 ± 3	43,1 ± 2	26,7 ± 1	30,2 ± 3

*) TGA = Thermogravimetrische Analyse

AAS = Atomabsorptionsspektroskopie

mensetzung innerhalb von 2 bis 3 Gewichtsprozent. Eine merkliche Abweichung ergab sich für gelbe, amorphe Schichten, die bis zu 10 Gew. % Schwefelüberschuß besaßen. Berechnet man die Zusammensetzung dieser Schichten in Mol, so erhält man die Formel AgGaS_{2+x} ($0 \leq x \leq 1$).

5.6 Optische Absorption von AgGaS_2

Zur Charakterisierung der AgGaS_2 -Schichten wurden Transmissionsmessungen an amorphen und polykristallinen Proben verschiedener Dicke durchgeführt. Mit dem Ziel, die Absorption von Schichten und Einkristallen zu vergleichen, wurde der Verlauf der Absorptionskonstanten in Abhängigkeit von der Photonenenergie in der Nähe und oberhalb der Energielücke bestimmt. Obwohl sonst über die optischen Eigenschaften und die Bandstruktur von AgGaS_2 bereits ein ziemlich geschlossenes Bild vorlag (vgl. Kap. 3.2), war die Absorptionskonstante von Einkristallen in Nähe der Bandkante bisher nur bis zu Werten von 600 cm^{-1} bekannt (51). Da sich diese Messungen nicht mit unseren Messungen an dünnen Schichten vereinbaren ließen, wurde die Absorptionskante an Einkristall-Dünnschliffen bis zu Werten von 10^4 cm^{-1} in beiden Polarisationsrichtungen des elektrischen Feldvektors untersucht. Die Auswertung der Transmissionsmessungen wird im Anhang (Kap. 8.4) beschrieben.

Die Absorptionskurven flash-verdampfter, gelber, amorpher Schichten sind in Abb. 24 wiedergegeben. Unterhalb von $\alpha = 10^4\text{ cm}^{-1}$ zeigten die Kurven eine exponentielle Abhängigkeit der Absorptionskonstanten von der eingestrahnten Photonenenergie:

$$\alpha = \alpha_0 \exp (h\nu / w) .$$

Aus den Messungen bei Raumtemperatur konnten die Steigungen $1/w$ der bei logarithmischer Auftragung ($\ln \alpha$) von α gegen $h\nu$ entstehenden Geraden ermittelt werden. Aus einer linearen Regressionsanalyse ergaben sich folgende Werte für w :

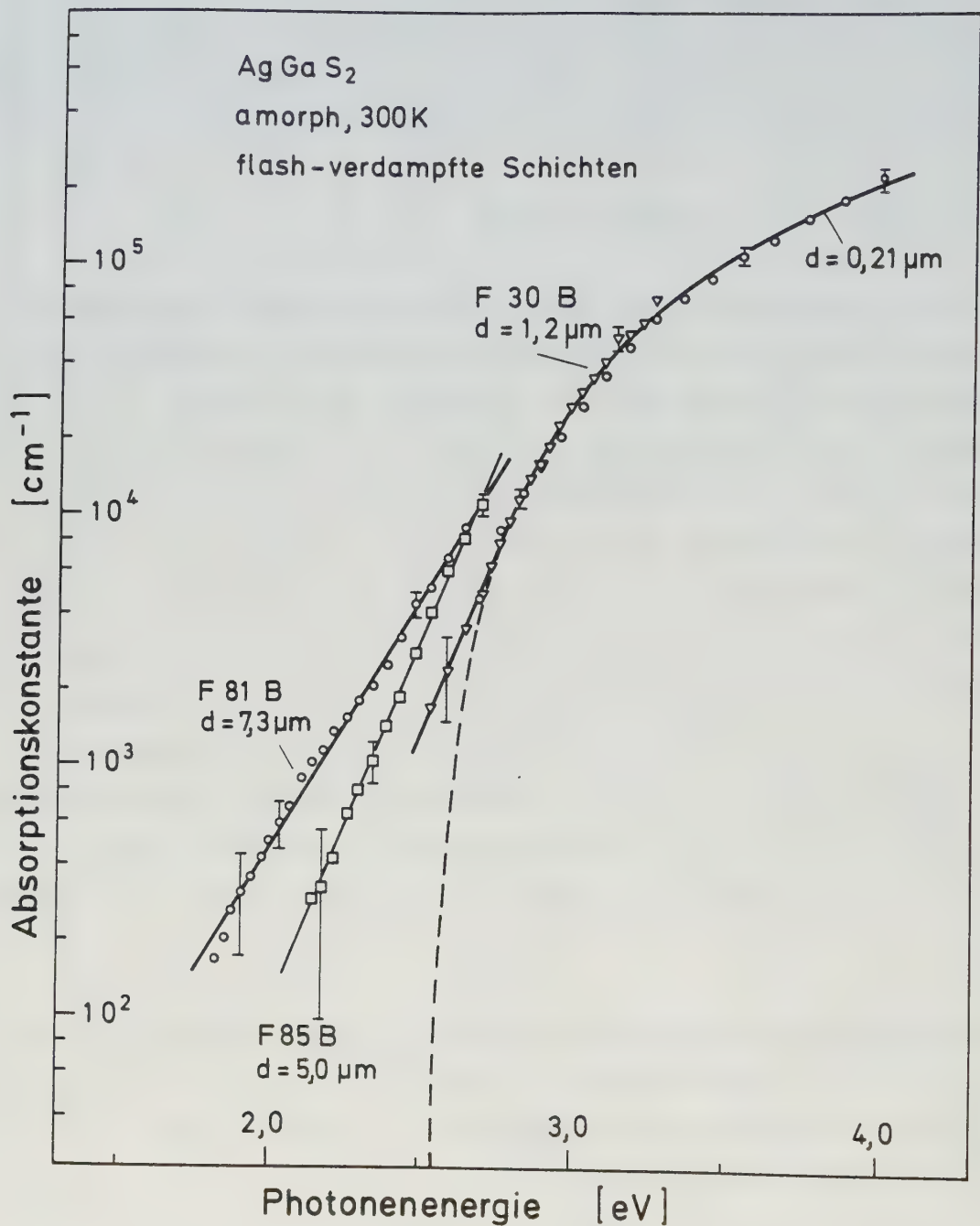


Abb. 24: Absorptionskonstante flash-verdampfter, gelber, amorpher AgGaS₂-Schichten in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Für $\alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ wird ein exponentieller Anstieg der Absorptionskonstante mit der Photonenenergie beobachtet, für $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ eine quadratische Abhängigkeit. Die durchgezogenen Kurven wurden mit Hilfe der experimentell bestimmten Anpassungsparameter (s. Text) berechnet. Die gestrichelte Kurve gibt den quadratischen Verlauf für $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ wieder.

F 81 B , d = 7,3 μm ,	w = 0,217 ($\pm$ 0,004) eV,
F 85 B , d = 5,0 μm ,	w = 0,147 ($\pm$ 0,002) eV,
F 30 B , d = 1,2 μm ,	w = 0,148 ($\pm$ 0,002) eV.

Oberhalb von 10^4 cm^{-1} folgte die Kurve der Probe F 30 B einer quadratischen Abhängigkeit der Form:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \cdot (h\nu - E_{\text{opt}})^2.$$

E_{opt} ist die optische Energielücke eines amorphen Halbleiters. Der konstante Faktor A sollte nach Davis und Mott (82) von der Größenordnung $10^5 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sein. Bei Auftragung von $(\alpha h\nu)^{1/2}$ gegen $h\nu$ findet man eine lineare Abhängigkeit der Form

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \sqrt{A} \cdot h\nu - \sqrt{A} \cdot E_{\text{opt}},$$

aus der sich A und E_{opt} ermitteln lassen. Für die Schicht F 30 G ergab sich ein Vorfaktor $A = 4,8 (\pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und eine optische Energielücke von

$$E_{\text{opt}} = 2,58 (\pm 0,02) \text{ eV}.$$

Polykristalline AgGaS_2 -Schichten entstanden entweder bei Substrattemperaturen oberhalb von 600°C oder nach Temperung bei $T \geq 300^\circ\text{C}$. Im Gegensatz zu $1 \mu\text{m}$ dicken Schichten, die klar und transparent waren, besaßen $5 \mu\text{m}$ dicke, getemperte Proben eine dunkelgrüne Färbung und zeigten starke Streuung des Lichtes. Polykristallin gewachsene Proben waren schon bei einer Dicke von $1 \mu\text{m}$ wegen ihrer Lichtstreuung meistens undurchsichtig, es gelang aber, eine für Transmissionsmessungen geeignete Probe mit relativ glatter Oberfläche und klarer Transparenz bei einer Schichtdicke von $0,1 \mu\text{m}$ herzustellen. Zwar verursachte die noch verbliebene Oberflächenrauigkeit (vgl. dazu Abb. 17, Probe F 126 Q) bei dieser geringen Schichtdicke eine ziemlich hohe Extinktion, und der Streuuntergrund lag in der Größenordnung von etwa $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$; trotzdem konnten die bereits aus früheren Reflexionsmessungen (56, 57) bekannten optischen Übergänge auch an dieser Schicht beobachtet werden.

Die Transmissionskurve, die weitgehend im UV-Bereich verlief, besaß nämlich einige Knicke und Minima. Eine Auswertung und Auftragung der Absorption im linearen Maßstab ergab die in Abb. 25 dargestellte Kurve, die eine entsprechende Struktur besaß.

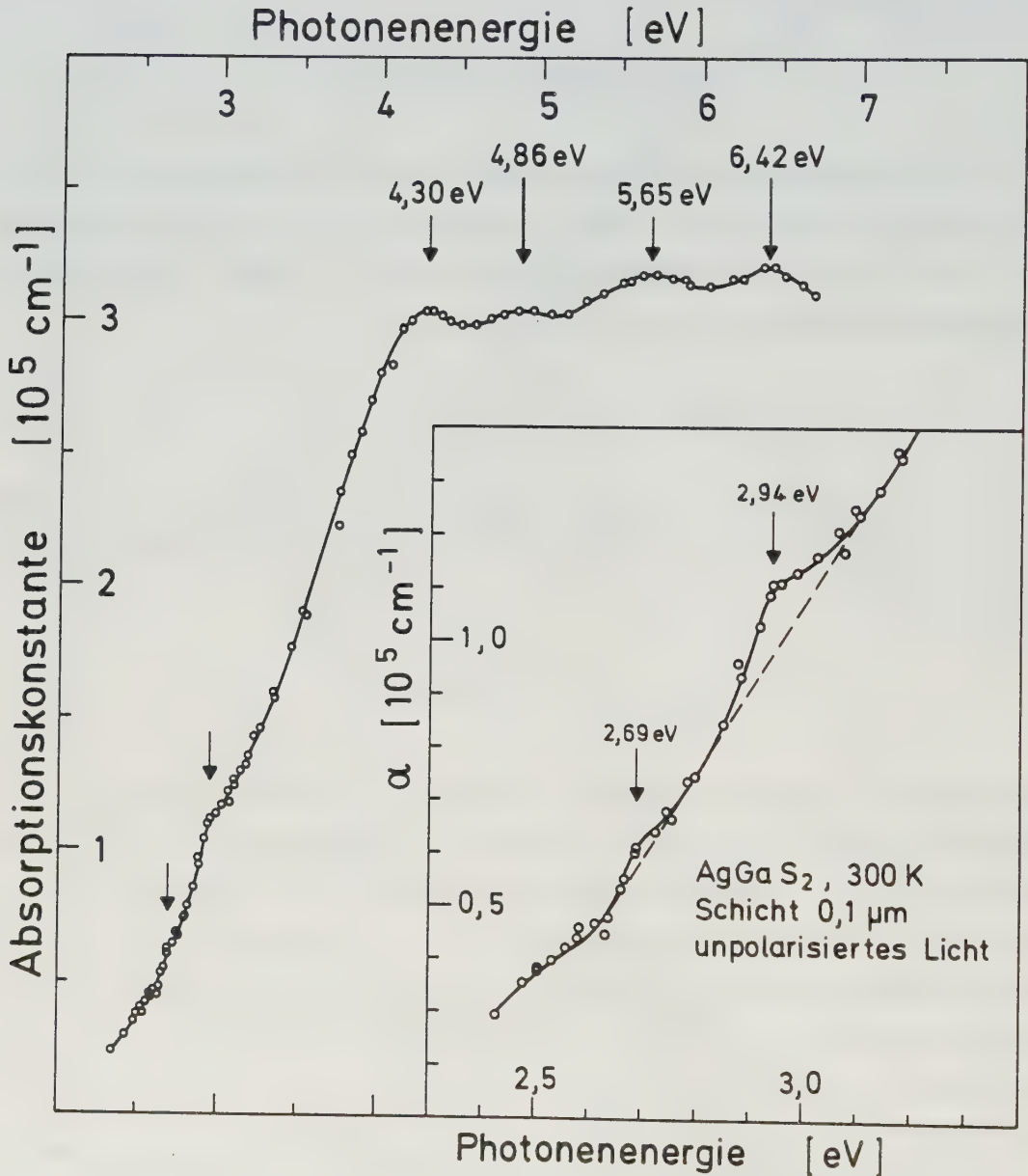


Abb. 25: Absorptionskonstante einer polykristallin gewachsenen AgGaS₂-Schicht im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Der Streuuntergrund liegt für $h\nu < E_g$ in der Größenordnung von $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Absorptionsmaxima bei 2,69 eV und 2,94 eV sind noch einmal vergrößert dargestellt.

Der Absorptionsverlauf in Nähe der Bandkante wurde auch an orientierten Einkristallen *) für die Polarisationsrichtungen $E \parallel c$ und $E \perp c$ untersucht. Diese Messungen wurden notwendig, nachdem Widersprüche beim Vergleich der Absorption dünner Schichten mit Literaturwerten (51) aufgetreten waren.

Bei Absorptionsmessungen an AgGaS_2 -Einkristallen sind zusätzlich Doppelbrechung und optische Aktivität dieses Materials zu berücksichtigen. Diese Eigenschaften wurden bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. Wegen der Kristallfeldaufspaltung der obersten Valenzbänder und der Auswahlregeln für Dipolübergänge (vgl. Abb. 4) beginnt die Fundamentalabsorption in AgGaS_2 für unterschiedliche Polarisationsrichtungen des elektrischen Feldvektors bei verschiedenen Photonenenergien. Zusätzlich erschwert werden die Messungen durch die Drehung der Polarisationssebene, die bei 300K und Ausbreitung der Welle in $\langle 100 \rangle$ -Richtung $500^\circ/\text{mm}$ bis $700^\circ/\text{mm}$ ($450 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) beträgt (44). Unsere Einkristalle besaßen Dicken von $6 \mu\text{m}$ bzw. $80 \mu\text{m}$. Daraus ergeben sich Drehungen der Polarisationssebene um 3° bis 4° bzw. 40° bis 56° . Die Drehung der Polarisationssebene verschwindet jedoch für $k \perp \{110\}$.

Für die Absorptionsmessungen wurde ein dunkelgrüner Kristall benutzt. Dieser Kristall besaß einige Gitterfehler (Mikrorisse, Verspannungen, Zwillinge). Es ist bekannt, daß solche Fehler zusätzliche Absorptionseffekte hervorrufen. Die Meßergebnisse zeigten jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Absorptionswerten von Phil Won Yu et al. (51) gerade im Bereich niedriger Absorption ($\alpha \leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$) an Kristallen, bei denen auf gute optische Homogenität unter dem Polarisationsmikroskop geachtet wurde. Zum anderen ließ sich die Absorptionskurve problemlos mit Absorptionsmessungen an einem $1,5 \text{ mm}$ dicken, klaren Einkristall ($E \perp c$) nach Verlängerung der Absorptionskonstanten zu kleineren α vereinbaren. Das bedeutet, daß die zu beobachtenden Kristallfehler bei hohen Absorptionskonstanten ($80 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) keine dominante

*) Die Kristalle wurden in der $\{110\}$ -Ebene angeschnitten.

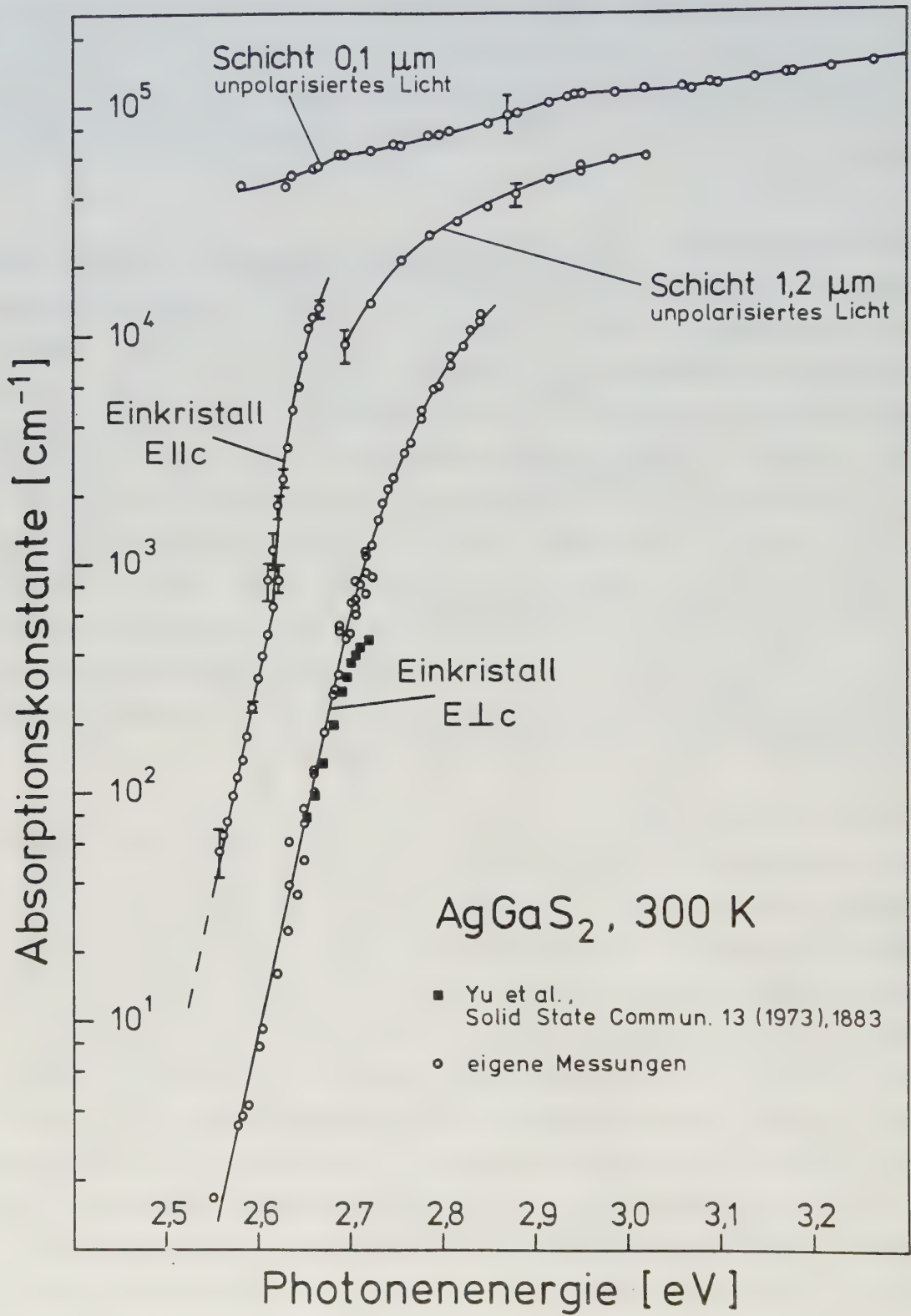


Abb. 26: Absorptionskante von AgGaS₂-Einkristallen. Zum Vergleich wurden auch Absorptionskurven dünner polykristalliner Schichten eingezeichnet.

Rolle spielen und die Absorptionskurven als charakteristisch für das "gute" Material angesehen werden können. Die für beide Polarisationsrichtungen gemessenen Absorptionskurven sind in Abb. 26 zusammen mit den Ergebnissen von (51) und den Absorptionskurven der Schichten dargestellt.

Für die Polarisationsrichtung $E \perp c$ läßt sich der Verlauf der Absorption über drei Zehnerpotenzen durch eine exponentielle Abhängigkeit von der Photonenenergie gemäß der Urbach-Regel

$$\alpha(h\nu) = \alpha_{\infty} \exp\left[\frac{s}{kT}(h\nu - E_0)\right]$$

beschreiben. Eine Anpassung der nach Auftragung von $\ln \alpha$ gegen $h\nu$ entstandenen Geraden an die Meßpunkte mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lieferte den Wert $s/kT = 42 (\pm 1) \text{ eV}^{-1}$ bei 300K. Da bei 300K gilt $(kT)^{-1} \approx 40 \text{ eV}^{-1}$, ist also $s \approx 1$. Abhängigkeiten dieser Form findet man häufig in Halbleitern und Isolatoren (83, 84). Für die Polarisation $E \parallel c$ ergibt sich im (gemessenen) Bereich von $60 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls eine im Rahmen der Meßgenauigkeit parallele Gerade mit $s/kT = 44 (\pm 1) \text{ eV}^{-1}$ bei 300K. Wegen des starken Anstiegs der Absorption im Bereich von 10^3 cm^{-1} bis 10^4 cm^{-1} für $E \parallel c$ und des fehlenden Stücks von 1 cm^{-1} bis 60 cm^{-1} bestand noch die Möglichkeit, die gesamte Kurve im Bereich von 60 cm^{-1} bis 10^4 cm^{-1} als Urbach-Kante mit einer höheren Steigung zu interpretieren. Nach Einzeichnung der Fehlerbalken erschien jedoch die Kurvenführung gemäß Abb. 26 durch die Meßpunkte gerechtfertigt.

5.7 Elektrische und photoelektrische Eigenschaften von AgGaS_2 -Schichten

Grundsätzlich ist die Herstellung amorpher oder polykristalliner AgGaS_2 -Schichten, wie die Analyse (Kap. 5.1 bis 5.5) der gefundenen Phasen und Strukturen ergab, mit verschiedenen Vakuumsbeschichtungstechniken oder in einem Nachbehandlungsprozeß möglich, wenn die Wachstumsparameter (Substrattemperatur, Aufdampftrate) richtig gewählt werden. Mit Hilfe elektrischer Messungen sollte

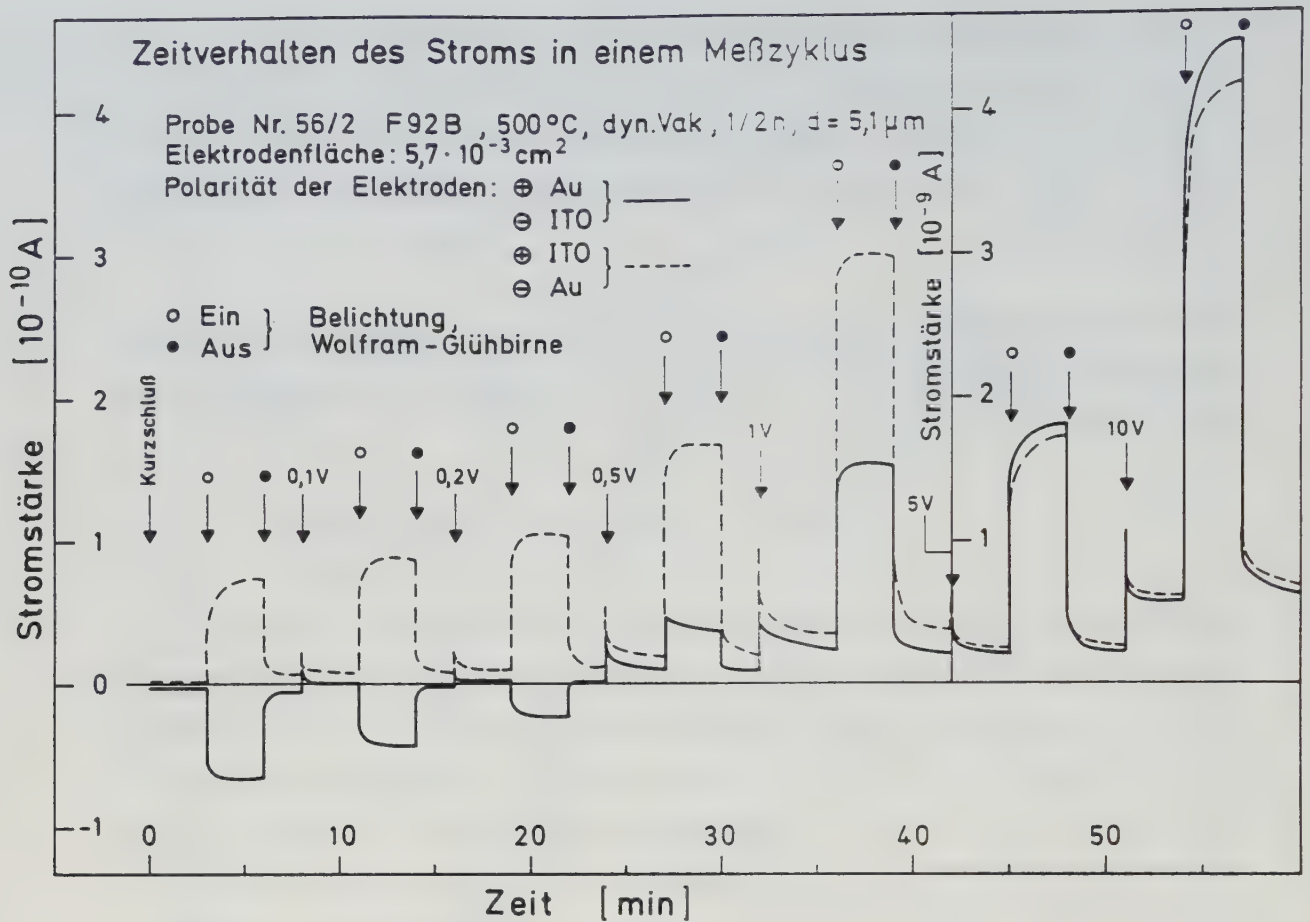


Abb. 27: Zeitverhalten von Dunkel- und Photostrom im Verlauf eines typischen Meßzyklus, der aus folgenden Schritten bestand:

- 1) Kurzschließen der Probe in Dunkelheit, bis der Entladestrom einigermaßen stabile Werte angenommen hatte,
- 2) Belichtung (○) für 3 min im kurzgeschlossenen Zustand, Ablesen des Photostroms nach 2 min,
- 3) Abschalten der Beleuchtung (●) für 2 min,
- 4) Anlegen einer Spannung im Dunkeln für 3 min, Ablesen des Dunkelstroms nach 2 min,
- 5) Belichtung unter Spannung für 3 min, Ablesen des Photostroms nach 2 min,
- 6) Abschalten der Beleuchtung für 2 min,
- 7) Erhöhung der Spannung im Dunkeln für 3 min, Ablesen des Dunkelstroms nach 2 min,
- 8) Belichtung wie in Schritt 5), usw.

Nach Beendigung der Messung wurde die Probe im Stromkreis umgepolt und die Einzelschritte wiederholt.

überprüft werden, ob diese Schichten auch für eine Anwendung als Photoleiter geeignet sind. Da die hohen Wachstumstemperaturen ($T_S \geq 600^\circ\text{C}$) polykristalliner AgGaS_2 -Schichten die Vielseitigkeit der Anwendung einschränken, waren die Bemühungen hauptsächlich auf eine Untersuchung und Verbesserung der elektrischen Eigenschaften nachbehandelter kristalliner Schichten ausgerichtet.

Schwarze, amorphe Schichten und Ag-Ga-Legierungsschichten besaßen einen niedrigen spezifischen Dunkelwiderstand im Bereich einiger Ωcm und waren für diese Arbeit nicht von Interesse. Gelbe, amorphe Schichten zeigten einen spezifischen Dunkelwiderstand in der Größenordnung von $10^6 \Omega\text{cm}$ und nur schwache Photoleitung. Die Durchschlagsfeldstärken lagen hier zwischen 100 V/cm und 1000 V/cm. Solche Schichten waren aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften für eine Anwendung als Photoleiter ebenfalls unbrauchbar. Nur bei nachbehandelten und polykristallin gewachsenen Schichten wurden hohe Dunkelwiderstände gemessen.

5.7.1 Nachbehandelte Schichten

Nachbehandelte Schichten wurden in Sandwich-Elektrodenanordnung untersucht. Bei allen Schichten war nach dem Anlegen einer Gleichspannung im Dunkeln ein zunächst schnell und danach langsam abklingender Strom zu beobachten. Ein Endwert des Stromes wurde auch in Langzeitmessungen nie erreicht. Die Probe gelangte jedoch nach etwa zwei Minuten in einen quasistationären Zustand, d.h. der Strom blieb für lange Zeit in derselben Größenordnung und war somit zur Charakterisierung der Probe geeignet. Die zur Berechnung des Widerstandes verwendeten Stromwerte wurden daher immer zwei Minuten nach Einschalten einer Gleichspannung abgelesen. Der hier angegebene Dunkelwiderstand der Probe stellte also einen Wert dar, der dem Verhalten der Probe nach kurzer Wartezeit entsprach, der nicht zu lange Meßzeiten erforderte und der einen hinreichend stabilen Zwischenzustand der Probe beschrieb. Auch der Photostrom zeigte eine langsame Zeitabhängigkeit. Zur Angabe des Hellwiderstandes wurde nach zwei Minuten ein quasistationärer Wert abgelesen. Abb. 27 gibt den Stromverlauf während eines typischen Meßzyklus wieder. Die Zeitabhängigkeit von Dunkel- und Photostrom ist für

beide Polungsrichtungen der Probe im Stromkreis dargestellt. Diese Probe reagierte im Vergleich zu anderen relativ empfindlich auf eine Belichtung. Besonders hervorzuheben ist der Photostrom, der bei kurzgeschlossener Probe auftrat. Dieser Strom floß bei Umpolung der Probe im Meßkreis in umgekehrter Richtung (photovoltaischer Effekt).

Als Ziel der Experimente wurden Aussagen über die Reproduzierbarkeit und den Einfluß der Nachbehandlung auf den spezifischen Dunkel- bzw. Hellwiderstand der Schichten angestrebt. Das Interesse galt aber auch der Linearität von Strom-Spannungs-Charakteristiken und der spektralen Abhängigkeit des Photostroms.

In einer ersten Überblicksmessung wurden die elektrischen Eigenschaften zahlreicher Schichten nach Temperung bei 200°C bis 500°C in Vakuum oder Schwefelatmosphäre untersucht. Die Meßergebnisse zeigten jedoch keinerlei Korrelation zwischen der Höhe des spezifischen Dunkelwiderstands und den Nachbehandlungsbedingungen. Die jeweiligen Werte für ρ_D lagen zwischen $10^5 \Omega \text{ cm}^*$) und $10^{12} \Omega \text{ cm}$. Ursache der Schwankungen waren hauptsächlich Störungen der Schicht, Kurzschlüsse oder Kanäle mit höherer Leitfähigkeit, die eine Messung des "richtigen" Dunkelwiderstandes verhinderten. Aufgrund einer statistischen Auswertung der Messungen ergab sich ein Trend zu höheren Dunkelwiderständen und Durchschlagsfeldstärken bei Verkleinerung des Elektrodendurchmessers. Bei Temperungen in evakuierten, abgeschlossenen Ampullen war die Ausdiffusion von Schwefel aus der Schicht zu beobachten. Der dadurch verursachte Dampfdruck wurde mit Hilfe der Ergebnisse aus Thermowaage-Messungen (Kap. 5.5.1), der Masse der Schicht und des bekannten Ampullenvolumens zu 0,05 at abgeschätzt. Messungen des spezifischen Widerstands waren also nur an solchen Schichten sinnvoll, die zuvor entweder im dynamischen Vakuum oder in Schwefelatmosphäre bei mindestens 1 at getempert wurden. Da selbst bei ein und derselben Probe mit starken Schwankungen der Meßergebnisse zu rechnen

*) Oft wurden auch Werte in der Größenordnung des Elektrodenwiderstandes ($10^2 \Omega$) gemessen.

war, wurden in nachfolgenden Versuchen je Probe etwa zehn Elektroden mit einem Durchmesser von 0,85 mm aufgedampft und vermessen. Wegen des erheblichen Meßaufwandes mußte die systematische Untersuchung getemperter Schichten auf eine Temperatur von 500°C beschränkt werden, bei der in Vorversuchen die höchsten Photoströme und Durchschlagsfeldstärken auftraten.

Um die Reproduzierbarkeit der Temperprozesse zu prüfen, wurde eine einzige Probe in zwölf Teilstücke unterteilt, von denen jeweils zwei unter gleichen Bedingungen, jedoch in verschiedenen Ampullen nachbehandelt wurden. Zuerst wurden je zwei Proben gleich lang unter Schwefeldruck (1 at) getempert, danach wurde eine Teilprobe entnommen und noch einmal dieselbe Zeit im dynamischen Vakuum getempert. Alle Proben wurden bei einer festen Spannung (10 V) untersucht und die Mittelwerte der Dunkelwiderstände (aller Kontakte) berechnet. Für zwei verschiedene Proben der gleichen Schicht stimmten die Mittelwerte von ρ_D unter gleichen Nachbehandlungsbedingungen im Bereich der Standardabweichung überein. Die nachfolgende Temperung im dynamischen Vakuum bewirkte keine wesentliche Änderung des Dunkelwiderstandes mehr. Beim Auftragen von ρ_D über der Gesamt-Temperzeit in Schwefelatmosphäre und dynamischem Vakuum ergab sich die in Abb. 28 dargestellte Zeitabhängigkeit. Für eine Probe, die nur im dynamischen Vakuum getempert wurde, erhielt man bei Berücksichtigung aller Kontakte eine ähnliche Kurve, die jedoch zwei Zehnerpotenzen tiefer lag. Diese Zeitabhängigkeit sagt aus, daß die Proben innerhalb der ersten Stunde ihren Endzustand erreicht haben. Längeres Ausheilen bis zu 6 Stunden hatte keine weitere Veränderung des Dunkelwiderstandes zur Folge.

Während der Temperung im dynamischen Vakuum wurde bereits eine Minute nach Einführung der Probe in den vorgeheizten Ofen ein Schwefel-Niederschlag an kalten Stellen der Ampullenwand beobachtet, der mit der Kristallisation gelber, amorpher Schichten bei 300°C verbunden war. Bei Thermowaageuntersuchungen (Abb. 23) trat im Temperaturbereich zwischen 400°C und 600°C außerdem noch eine langsame Gewichtsabnahme auf. Da möglicherweise ein Zusammenhang zwischen dem Dunkelwiderstand einer Schicht und dem Schwefelverlust beim Tempern bestand, wurden

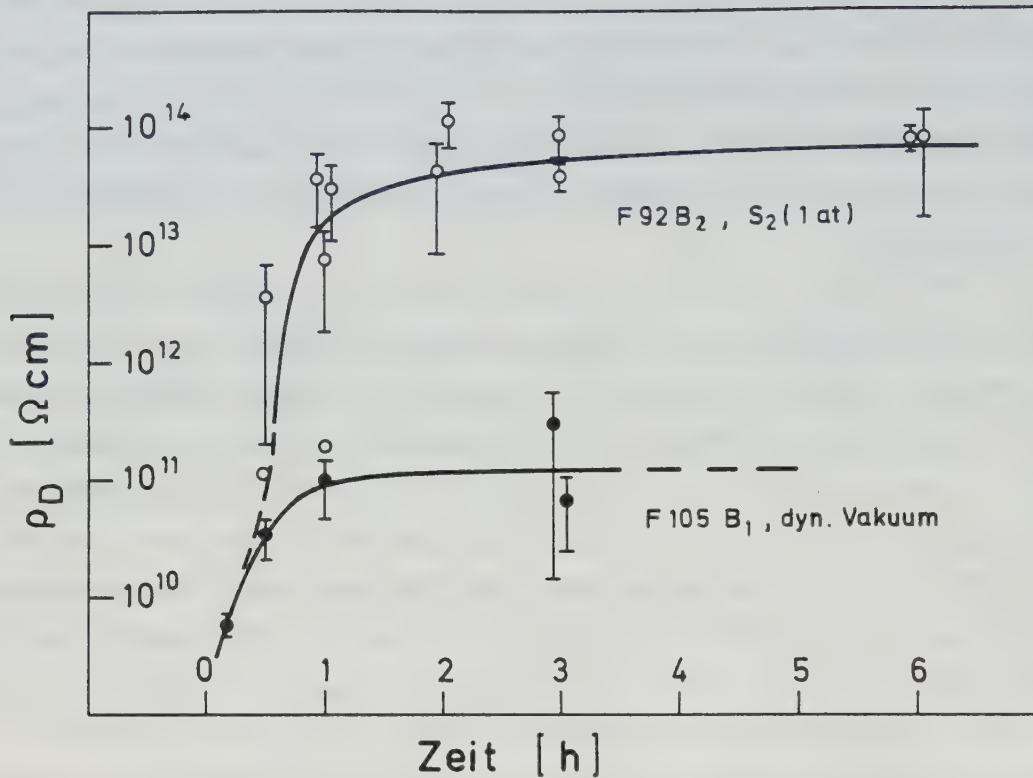


Abb. 28: Abhängigkeit des Dunkelwiderstandes von der Dauer der Nachbehandlung bei 500°C im dynamischen Vakuum oder in Schwefelatmosphäre.

Proben für kurze Zeit (10 min) bei verschiedenen Temperaturen im dynamischen Vakuum getempert. Die stetige Abnahme des Widerstandes mit wachsender Nachbehandlungstemperatur schien diese Vermutung zu bestätigen. Für die Probe F 105 B₁ ergaben sich folgende Werte:

T = 400°C	$\rho_D = 1,6 (\pm 0,2) \cdot 10^{12} \Omega \text{ cm}$
T = 450°C	$\rho_D = 1,4 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$
T = 500°C	$\rho_D = 5,7 (\pm 0,8) \cdot 10^9 \Omega \text{ cm}.$

Die Angabe eines einzelnen Wertes für den Widerstand zur Charakterisierung der Proben ist nur sinnvoll, wenn die Stromdichte proportional zur anliegenden elektrischen Feldstärke wächst. Typische Charakteristiken $j(E)$ waren über viele Größenordnungen linear, aber bei einigen Proben wurden auch superlineare Abhängigkeiten gemessen. In jedem Fall war der Verlauf der Kennlinien unabhängig von der Polung des elektrischen Feldes.

Auch bei Belichtung ergaben sich nach Abzug des Kurzschluß-Photostroms vom Gesamtstrom nahezu Ohmsche Kennlinien, unabhängig von der Feldrichtung. Die in Abb. 29 ausgewählten Beispiele waren charakteristisch für das Verhalten aller Proben. Das Verhältnis von Dunkelwiderstand ρ_D zu Hellwiderstand ρ_{Ph} betrug bei in Vakuum getemperten Schichten etwa 10, lag aber bei in Schwefelatmosphäre getemperten Schichten nur in der Größenordnung 2. Eine höhere Photoempfindlichkeit ($\rho_D / \rho_{Ph} > 10$) wurde weder bei amorphen noch bei getemperten Schichten gefunden.

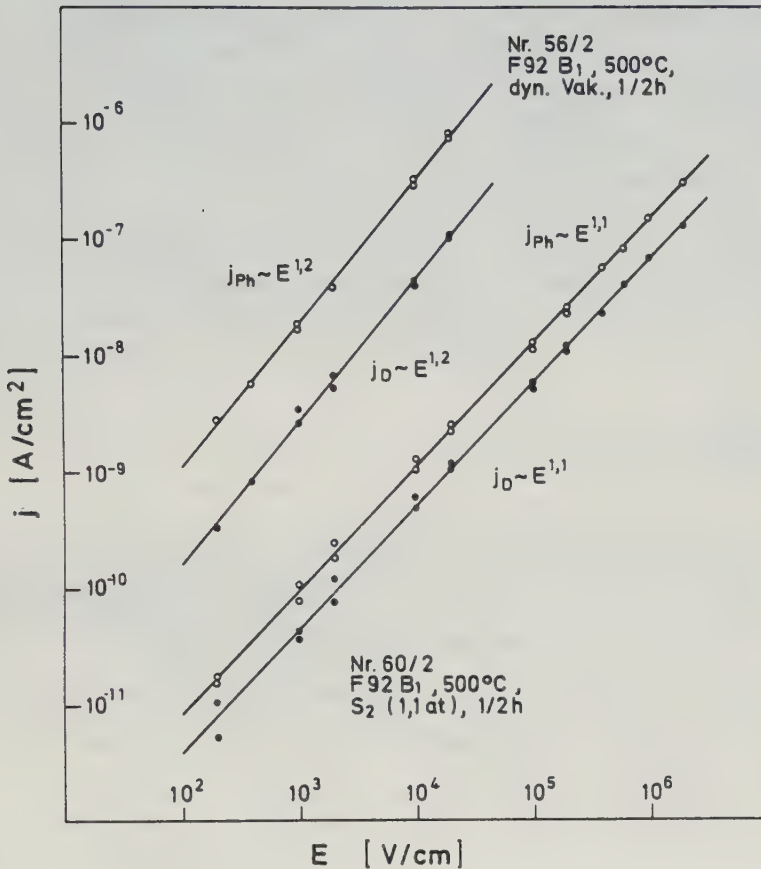


Abb. 29: Typische $j(E)$ -Charakteristiken nach Temperung im dynamischen Vakuum oder in S₂-Atmosphäre bei 500°C. Beide Kurven folgen nahezu dem Ohmschen Gesetz in beiden Polungsrichtungen des elektrischen Feldes. Der durch einen photovoltaischen Effekt hervorgerufene Kurzschluß-Photostrom wurde zuvor vom Gesamtstrom abgezogen. ($j_D \equiv$ Dunkelstromdichte, $j_{Ph} \equiv$ Photostromdichte).

Die Abhängigkeit des Photostroms von der Wellenlänge unterschied sich stark von den Photoleitungsspektren, die bei AgGaS₂-Einkristallen (Abb. 1) gefunden wurden. Während letztere ein vergleichsweise scharfes Maximum um 460 nm zeigten, waren die Spektren getempelter Schichten sehr breitbandig. Das Photoleitungsspektrum einer getemperten Probe ist in Abb. 30 gezeigt.

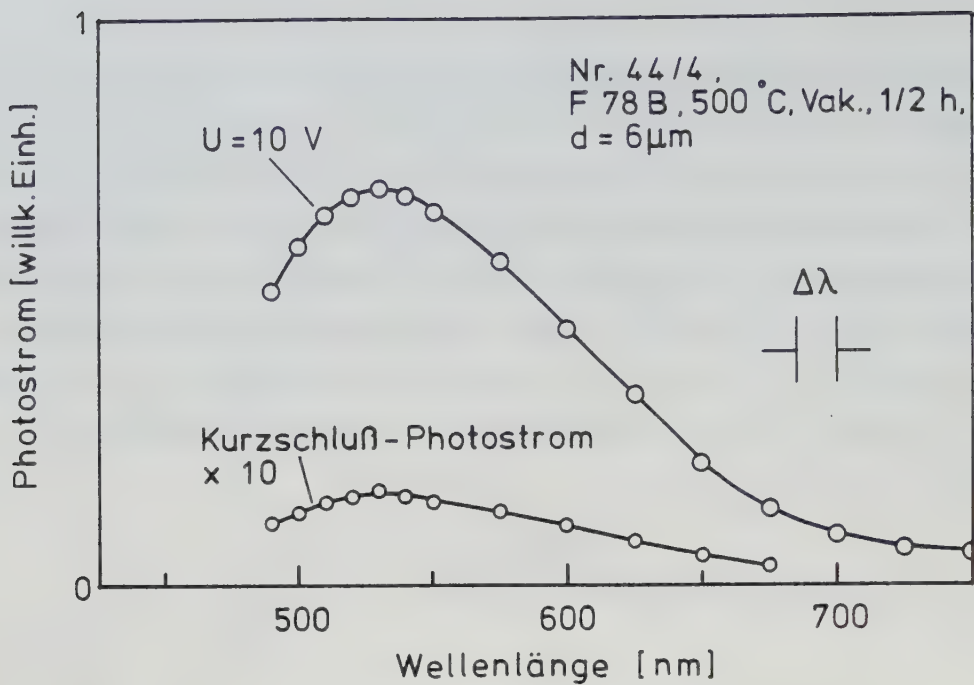


Abb. 30: Abhängigkeit des Photostroms einer nachbehandelten Schicht von der Wellenlänge bei kurzgeschlossener Probe und 10V anliegender Spannung. In beiden Fällen besteht dieselbe Wellenabhängigkeit.

5.7.2 Polykristallin gewachsene Schichten

Im Gegensatz zu amorphen und getemperten polykristallinen AgGaS_2 -Schichten, die nur schwache Photoleitung zeigten, besaßen polykristallin gewachsene Schichten ähnliche Eigenschaften wie AgGaS_2 -Einkristalle. Untersucht wurden Proben, die in einem Quarzrohr durch Einzelquellenverdampfung von AgGaS_2 -Pulver, und solche, die mit Hilfe des Flash-Verfahrens hergestellt wurden. Dunkelstrommessungen (in Spalt-Elektrodenanordnung) an einer thermisch verdampften Schicht zeigten Ohmsches Verhalten (Abb. 31). Im Gegensatz zu bisher gewohnten Beobachtungen an Schichten, stellte sich der Endwert des Stromes nach dem Einschalten einer Gleichspannung sofort ein. Die Schicht besaß einen Dunkelwiderstand von $3,0 \cdot 10^{10} \Omega \text{ cm}$ und einen Hellwiderstand von $2,4 \cdot 10^8 \Omega \text{ cm}$, so daß hier erstmalig ein Anstieg des Photostroms um zwei Größenordnungen beobachtet wurde.

Das Photoleitungsspektrum dieser Schicht (Abb. 32) war dem der Einkristalle ähnlich. Es besaß zwei Maxima bei 451 nm und 467 nm. Oberhalb 470 nm erfolgte ein steiler Abfall des Photostroms. Die (externe) photo-

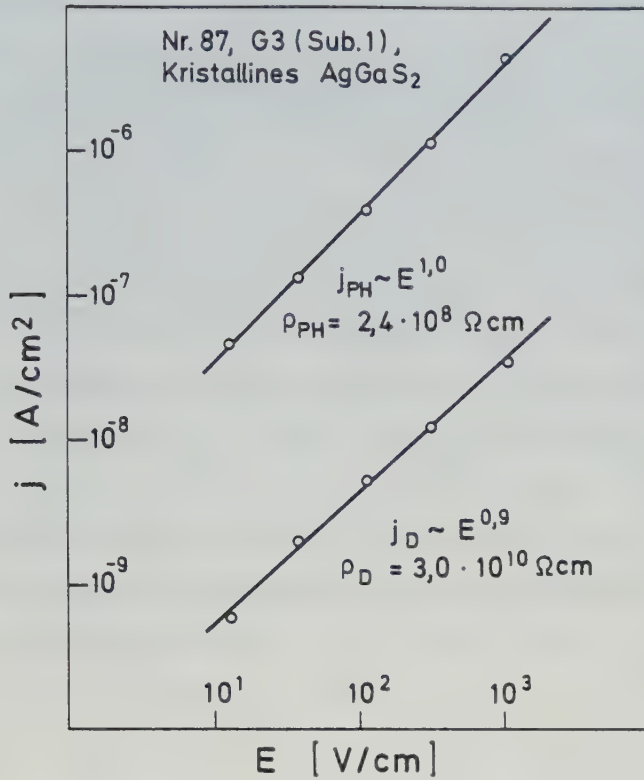


Abb. 31: Stromdichte in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke, gemessen an einer polykristallin gewachsenen AgGaS₂-Schicht ($j_D \equiv$ Dunkelstromdichte, $j_{ph} \equiv$ Photostromdichte).

elektrische Verstärkung ("photosensitive gain") erreichte im Photoleitungsmaximum einen Wert von $8 \cdot 10^{-5}$.

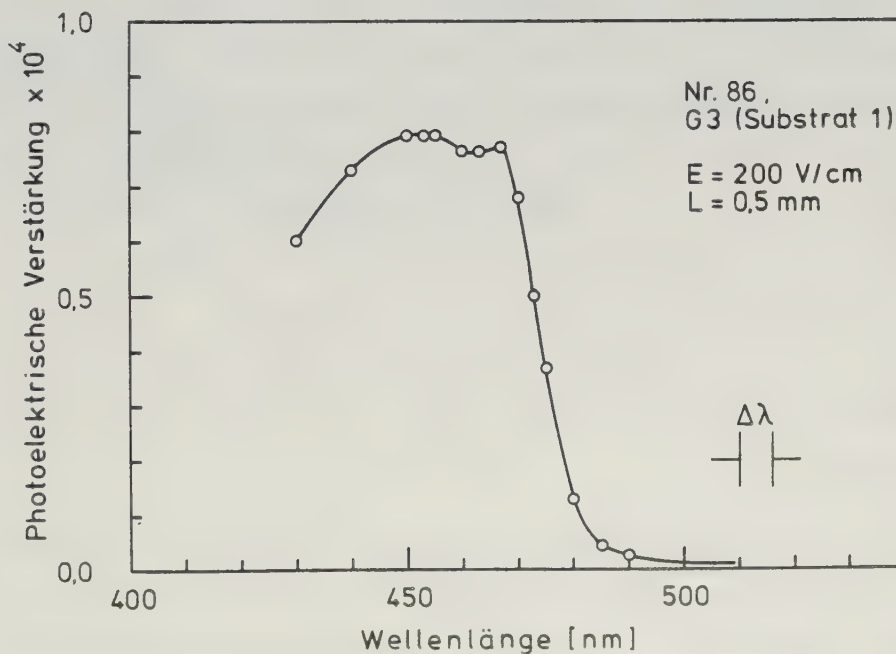


Abb. 32: Photoelektrische Verstärkung einer polykristallinen AgGaS₂-Schicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ($E \equiv$ elektrische Feldstärke, $L \equiv$ Elektrodenabstand).

6. Diskussion

In dieser Arbeit wurden verschiedene Vakuumbeschichtungsverfahren zur Herstellung dünner AgGaS_2 -Schichten untersucht. Die Experimente zielten in Richtung auf eine spätere technische Anwendung solcher Schichten als Photoleiter. Ein unbeschränkter Einsatz von AgGaS_2 scheint jedoch nach dem gegenwärtigen Entwicklungsstand aufgrund der sehr komplizierten Wachstumseigenschaften dieser ternären Verbindung nicht in Frage zu kommen. Die Prozeßtemperaturen zur Herstellung photoleiten-der Schichten liegen dafür zu hoch.

Die anschließende Diskussion befaßt sich deshalb in erster Linie mit Modellvorstellungen zum Schichtwachstum, mit der Neuinterpretation der Absorptionskante von AgGaS_2 in einer Gegenüberstellung zu früheren Messungen und außerdem mit einer Interpretation der elektrischen Eigenschaften. Zum Schluß wird der gegenwärtige Stand dieser Arbeit erläutert und auf zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten hingewiesen.

6.1 Modellvorstellungen zum Schichtwachstum

Das Wachstum dünner AgGaS_2 -Schichten wird entscheidend von den beiden Parametern Substrattemperatur und Aufdampftrate beeinflusst. In diesem Kapitel sollen einige Mechanismen, die zur Entstehung der beobachteten Phasen führen können, aus dem Wachstumsverhalten der Schichten abgeleitet werden. Zum besseren Verständnis der Vorgänge an der Substratoberfläche wird zunächst eine kurze Zusammenfassung über akzeptierte Modellvorstellungen (85) zu Keimbildung und Schichtwachstum bei anderen Substanzen gegeben. Eine quantitative Interpretation setzt allerdings die Kenntnis der sicher komplizierten Reaktionsmechanismen voraus.

Das Wachstum dünner, kristalliner Schichten wird stark beeinflusst von Vorgängen (Abb. 33), die im Frühstadium zur Bildung stabiler (überkritischer) Keime führen. Die aus der Dampfphase auf das Substrat auftreffenden Teilchen (Atome, Moleküle) bleiben zunächst für eine gewisse Zeit auf der Substratoberfläche haften. Während dieser Zeit ist bei aus-

reichend hoher Substrattemperatur eine Diffusion über die Oberfläche möglich. Die Haftung an der Oberfläche kann durch den Haftkoeffizienten oder durch eine mittlere Verweilzeit beschrieben werden. Die weitere Entwicklung läßt drei Möglichkeiten offen:

- 1) Das Teilchen kann ins Vakuum zurückverdampfen. Dies wird mit einer Rückdampftrate definiert, die von der Adsorptionsenergie des Teilchens am Substrat abhängt.
- 2) Das Teilchen kann mit einem oder mehreren anderen Adatomen reagieren und einen Komplex (metastabiler Keim) bilden, der entweder weiter wächst oder wieder zerfällt. Solche Keime können über die Substratoberfläche wandern.
- 3) Denkbar wäre auch eine Reaktion des Teilchens mit dem Substrat oder eine Eindiffusion.

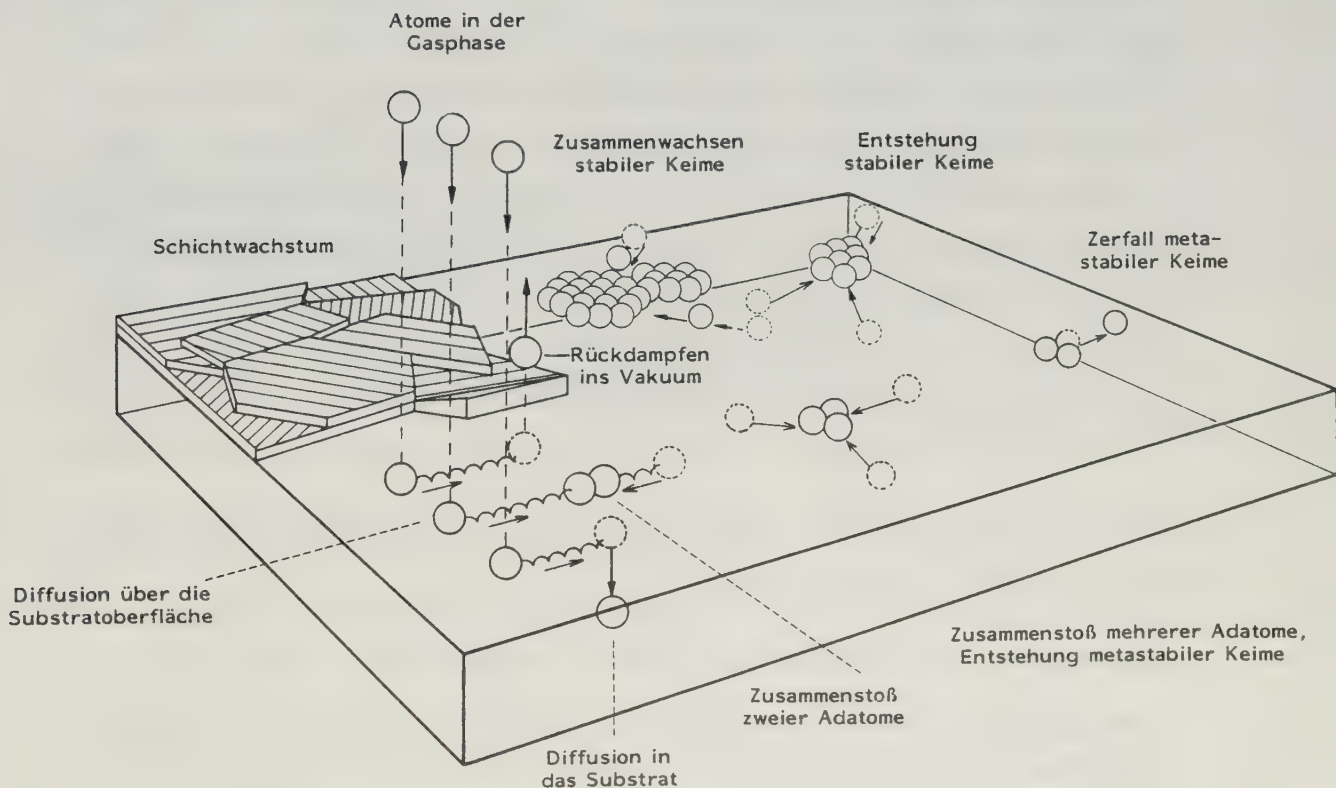


Abb. 33: Illustration atomistischer Modellvorstellungen zum Prozess der Keimbildung und des Schichtwachstums.

Beim Zusammentreffen genügend vieler Adatome erfolgt die Bildung stabiler Keime, die oberhalb einer kritischen Größe nicht mehr zerfallen. Diese Keime wachsen entweder durch Aufnahme weiterer Adatome oder durch Zusammenstoß mit anderen Keimen. Je größer Keime werden, desto höher wird auch die Wahrscheinlichkeit, daß Atome aus der Dampfphase den Keim direkt treffen. Mit zunehmender Größe werden die Keime unbeweglicher und wachsen schließlich nur noch infolge ihrer Ausdehnung zusammen.

Das Wachstum einer Schicht hängt nun wesentlich davon ab, welche Einzelprozesse überwiegen und welche zu vernachlässigen sind. Über die Struktur entscheiden Bindungskräfte im Schichtmaterial und zwischen Adatomen und Substrat. Aus der Untersuchung von Keimen im Frühstadium des Schichtwachstums kann man bei Anwendung atomistischer Keimbildungsmodelle die für das Wachstum wichtigen Größen Adsorptionsenergie, Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion, Bindungsenergie der Atome in einem kritischen Keim und Zahl der Atome in einem kritischen Keim ermitteln. Ein Beispiel für eine Untersuchung der Nukleation von Germanium-Schichten auf verschiedenen amorphen und kristallinen Substraten geben Krikorian und Sneed (86). Aufgrund der vielen Kombinationsmöglichkeiten zwischen Ag, Ga und S-Atomen würde eine analoge Untersuchung des Wachstums ternärer Schichten sehr viel schwieriger werden. Trotzdem sollen in einer qualitativen Betrachtung, unter Benutzung derartiger Modellvorstellungen, die möglichen Gründe diskutiert werden, die zur Entstehung der gefundenen Phasen und Strukturen beitragen können.

Der experimentelle Befund (vgl. Abb. 11, S.37) legt nahe, sechs verschiedene Fälle zu unterscheiden.

1) $T_S < 50^\circ\text{C}$, $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h} \leq A \leq 2 \cdot 10^4 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}^*)$:

Bei niedrigen Substrattemperaturen laufen alle thermisch aktivierten Prozesse langsam ab. Diffusionsgeschwindigkeit, Rückdampfrate und

*) $A \equiv$ Aufdampfrate oder Massenstrom aus der Dampfphase.

Keimbildungsgeschwindigkeit werden daher niedrig sein. Die Atome oder Moleküle bleiben also bevorzugt an einer festen Stelle auf dem Substrat liegen. Da die chemische Bindung von AgGaS_2 (wie bei Si, Ge oder binären Substanzen mit Zinkblende- oder Wurtzitstruktur) stark gerichtet ist, benötigt das System relativ viel Energie, damit Platzwechselvorgänge und Reaktionen stattfinden können, die Voraussetzung für den Aufbau einer geordneten Kristallstruktur sind. Auch im Falle von AgGaS_2 beobachten wir deshalb bei 20°C zunächst die Bildung amorpher Schichten, unabhängig von der Wahl der Herstellungsmethode (Flash-Verdampfung oder Kathodenzerstäubung). Ein nach allen Seiten gerichteter Bindungscharakter, wie ihn z.B. Metalle aufgrund ihrer für die Bindung verantwortlichen s-Elektronen besitzen, würde dagegen die Kristallisation bei Raumtemperatur erleichtern.

2) $50^\circ\text{C} \leq T_S \leq 80^\circ\text{C}$, $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h} \leq A \leq 1000 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$:

Das Wachstum schwarzer, amorpher Schichten findet unter Bedingungen statt, unter denen die Rückdampftrate des sehr flüchtigen Schwefels nicht mehr gegenüber der Aufdampftrate vernachlässigt werden darf. Mit steigender Substrattemperatur gelingt es vermutlich den Schwefelatomen immer häufiger, von der Substratoberfläche (oder Schichtoberfläche) ins Vakuum zu entweichen, bevor sie durch eine chemische Reaktion gebunden werden. Dieser Mechanismus führt zur Bildung einer metallreichen, amorphen Phase. In Gebieten mit besonders hoher Metallkonzentration wächst die Wahrscheinlichkeit, daß metallische, kristalline Keime entstehen (z.B. Ag-Ausscheidungen).

3) $200^\circ\text{C} \leq T_S \leq 600^\circ\text{C}$, $A < 1000 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$:

Bei höheren Substrattemperaturen gewinnen die thermisch aktivierten Prozesse an Bedeutung. Insbesondere wird jetzt die Desorption von Schwefel in hohem Maße ausschlaggebend. Die länger an der Oberfläche haftenden Ag- und Ga-Atome diffundieren, stoßen zusammen, bilden metallische Keime, und es kommt zum bevorzugten Wachstum einer Ag-Ga-Legierung, die allerdings auch nachweisbare Mengen Schwefel enthält (vgl. Untersuchungsergebnisse mit der Elektronen-

strahl-Mikrosonde, Abb. 14, S.42). Die Legierung besitzt etwa eine Zusammensetzung Ag_7Ga_3 . Das würde aber bedeuten, daß die Schicht auch an Gallium verarmt ist. Zunächst muß jedoch offen bleiben, ob wirklich Ga-Mangel besteht, oder ob die Schichten elementares Gallium enthalten, das wegen seines niedrigen Schmelzpunktes von 29°C flüssig ist und daher keine Röntgenbeugungslinien zeigt.

4) $300^\circ\text{C} \leq T_S \leq 600^\circ\text{C}$, $A > 1000 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$:

Auch bei höheren Aufdampffraten findet man wieder Anzeichen für eine Ag-Ga-Legierung, diesmal aber mit einem höheren Ag-Gehalt (α -Phase, ca. 85% Ag). Daneben scheint die Schicht auch die ζ -Phase (Hochtemperaturphase der Ag_7Ga_3 -Legierung) und eine Verbindung $\text{GaS} : \text{Ag}$ zu enthalten. Eindeutig dominieren jedoch die Röntgenreflexe der α -Phase. Auch die Elektronenstrahl-Mikrosonde (Abb. 14, S.42) zeigt einen stark hervortretenden Ag-Peak. Diese Beobachtung stützt daher die Vermutung, daß Gallium, möglicherweise in Form eines Sulfids, mit zunehmender Temperatur von der Schichtoberfläche ins Vakuum zurückdampft und eine Anreicherung der Schichten mit Ag stattfindet.

5) $T_S \geq 600^\circ\text{C}$:

Erst oberhalb von 585°C wuchsen polykristalline AgGaS_2 -Schichten. Die Ursache hierfür könnte sein, daß die chemischen Reaktionsprozesse, die zum Aufbau der Chalkopyrit-Struktur führen, jetzt schneller ablaufen. Gleichzeitig können auch überschüssige Atome aus dem Kristallverband ausgeschieden werden und ins Vakuum zurückdampfen. Bei hohen Aufdampffraten nimmt der Gehalt an Ag-Ausscheidungen zu, offenbar eine Folge davon, daß mehr Silber ausgeschieden wird als ins Vakuum entweichen kann. Man kann auch verstehen, warum sogar mit der konventionellen thermischen Verdampfungstechnik bei hohen Substrattemperaturen AgGaS_2 -Schichten hergestellt werden können, obwohl der Dampf nicht die stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Aufgrund der Zersetzungsreaktion ist der entstehende Dampf sicher schwefelreich. Überschüssige Komponenten, besonders Schwefel, werden jedoch bei der Kristallisation ausgeschieden und können ins Vakuum zurückverdampfen.

6) $T_S > 700^\circ\text{C}$:

Der Bereich, in dem das Wachstum polykristalliner AgGaS_2 -Schichten möglich ist, ist sehr schmal und besitzt eine Temperaturbreite von nur 100°C bis 150°C . Oberhalb von 700°C wachsen keine Schichten mehr, weil ein Gleichgewicht zwischen Rückdampfrate und Aufdampfrate besteht. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich bei Erhöhung der Aufdampfrate zu höheren Temperaturen.

Daß es einen großen Temperaturbereich gibt, in dem Schichten mit anderer Zusammensetzung entstehen, ist für die Herstellung sehr unerwünscht. Auf der anderen Seite ist dieses Verhalten im Zusammenhang mit der Kristallisation ternärer Schichten in einem offenen System interessant. Das Wachstum einphasiger, polykristalliner AgGaS_2 -Schichten aus einer stöchiometrischen Dampfphase ist, nach den Beobachtungen zu schließen, nur möglich, wenn

- 1) die thermische Energie zum Aufbau der Chalkopyrit-Struktur ausreicht,
- 2) Schwefel von einem oder mehreren Reaktionspartnern gebunden wird, bevor er ins Vakuum zurückdampft,
- 3) überschüssige Atome (hauptsächlich Ag) aus dem Kristall ausscheiden und ins Vakuum zurückdampfen können.

Wir wollen nun in der weiteren Diskussion versuchen, die bei Experimenten zur Nachbehandlung und Kathodenzerstäubung gewonnenen Kenntnisse über das Schichtwachstum in die Betrachtungen mit einzubeziehen. Auch beim Tempern amorpher gelber Schichten erfolgt der vollständige Aufbau der Chalkopyrit-Struktur erst bei 600°C . Die Kristallisation beginnt jedoch bereits bei 300°C unter Bildung einer kristallinen, tetragonalen Phase, die der Chalkopyrit-Struktur ähnlich ist. Da bei der Entstehung amorpher gelber Schichten die Rückdampfrate vermutlich sehr klein im Vergleich zur Aufdampfrate ist, sind alle Elemente (abgesehen vom S-Überschuß) in nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung in der Schicht enthalten. Bei 300°C beginnt zwischen unmittelbar benachbarten Atomen die Reaktion zum Aufbau einer kristallinen Phase. Dadurch wird bei gelben, amorphen Schichten nur überschüssiger Schwefel freigesetzt,

bei schwarzen Schichten überhaupt kein Schwefel. Der Unterschied zum Wachstum metallreicher, kristalliner Aufdampfschichten im Temperaturbereich von 200°C bis 600°C besteht wohl beim Tempern darin, daß der Schwefel durch chemische Reaktion gebunden wird, bevor er aus der Schicht verdampft. Vor einem Entweichen müssen die Schwefelatome erst durch die Schicht diffundieren. Dadurch steigt die Reaktionswahrscheinlichkeit so stark an, daß nur überschüssiger Schwefel ausscheidet. Offensichtlich reicht die thermische Energie jedoch nicht aus, um das System schon bei 300°C in eine ungestörte Chalkopyrit-Phase zu bringen.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von Aufdampfschichten und getemperten Schichten bestünde nach dem eben Gesagten einfach darin, daß im ersten Fall die Reaktion langsamer abläuft als das Entweichen von Schwefel, während es im zweiten Fall umgekehrt ist. Wie läßt sich nun das Wachstum aufgestäubter Schichten in diesem Modell erklären? Bei der Kathodenzerstäubung besitzen die Teilchen in der Gasphase eine höhere mittlere kinetische Energie als bei thermischer Verdampfung. Infolgedessen kann man davon ausgehen, daß die zusätzliche kinetische Energie eine Kristallisation fördern, eventuell sogar zum Aufbau der Chalkopyrit-Struktur bei tieferen Temperaturen ausreichen könnte. Wie bei der Flash-Verdampfung wuchsen auch hier bei Raumtemperatur gelbe und schwarze, amorphe Schichten, gelbe Schichten jedoch nur bei H_2S -Zugabe zum Sputtergas. Der Ablauf des Wachstums wird daher ähnlich sein wie bei flash-verdampften, amorphen Schichten. In reiner Argonatmosphäre bei höheren Substrattemperaturen ($T_{\text{S}} \geq 250^{\circ}\text{C}$) hergestellte, kristalline Schichten zeigten Ag_2S - und Ag_9GaS_6 -Kristallite. Schichten mit dieser Zusammensetzung enthalten mehr Schwefel als die bei vergleichbaren Temperaturen in der Flash-Apparatur entstandenen Ag-Ga-Legierungsschichten. Daß die höhere kinetische Energie den zusätzlichen Schwefeleinbau bei der Kristallisation fördert, wäre denkbar, kann aber nicht mit Sicherheit behauptet werden. Die Anreicherung des Sputtergases mit Schwefel durch Zugabe von H_2S führte bei Temperaturen, bei denen in reiner Argonatmosphäre schon kristalline Schichten entstanden, zum Wachstum einer amorphen Phase, deren Farbe mit zunehmender Substrattemperatur von gelb nach dunkelbraun überwechselte.

Es handelte sich hierbei offenbar um amorphe AgGaS_2 -Schichten mit abnehmender Schwefelkonzentration. Die Schichten wuchsen bis zu Substrattemperaturen von 300°C amorph. Diese Beobachtung paßt gut in das bisher entwickelte Bild von der Kristallisation getemperter Schichten. Oberhalb von 300°C wuchsen auch unter Schwefelzugabe keine kristallinen AgGaS_2 -Schichten, sondern Ag_9GaS_6 , das etwas mehr Schwefel enthält als Ag_2S . Wie in flash-verdampften Schichten fehlten auch in aufgestäubten, kristallinen Schichten beträchtliche Mengen Schwefel und Gallium. Bei der Kathodenzerstäubung verläuft das Wachstum insofern ähnlich wie bei der Flash-Verdampfung. Aufgestäubte, kristalline Schichten enthielten allerdings schwefelreichere Verbindungen, möglicherweise als Folge der höheren Einschußenergie. Ein Wachstum kristalliner AgGaS_2 -Schichten, das in Einklang mit Temperversuchen frühestens oberhalb 300°C stattfinden kann, wurde nicht beobachtet. Als Grund dafür wäre auch hier das vorzeitige Entweichen von Schwefel in die Gasphase zu vermuten, weil die chemische Reaktion zu seiner Bindung zu langsam abläuft.

Die kristallinen Strukturen ließen sich bereits bekannten Verbindungen im ternären System Ag-Ga-S zuordnen, das von Brandt und Krämer (70) untersucht wurde und in Abb. 34 wiedergegeben ist. Die Zusammensetzung amorpher gelber und schwarzer Schichten wurde durch schraffierte Felder in der Nähe der Verbindung AgGaS_2 angedeutet. Die Verbindung Ag_7Ga_3 befindet sich bei einer Zusammensetzung von 70 at. % Ag und 30 at. % Ga. Solche Schichten zeigten einen merklichen Mangel an Gallium. Beim Tempern in Vakuum bei 400°C blieb diese Struktur erhalten, in Schwefelatmosphäre getemperte Schichten reagierten zu einem Gemisch aus Ag_9GaS_6 und AgGaS_2 . Dieses ist verständlich, wenn man davon ausgeht, daß durch Eindiffusion von Schwefel in die Schicht die Zusammensetzung so lange (auf der punktierten Linie in Abb. 34) in Richtung Schwefel fortschreitet, bis die Linie des binären Schnittes von Ag_2S nach Ga_2S_3 erreicht wird und die Substanz in ein zweiphasiges Gemisch aus Ag_9GaS_6 und AgGaS_2 zerfällt. Das Ergebnis dieser Temperreaktion spricht gleichzeitig dafür, daß in Legierungsschichten wirklich ein Ag-Überschuß enthalten war, denn sonst hätte sich (bei einem Verhältnis $\text{Ag} : \text{Ga} \approx 1 : 1$) wahrscheinlich nur AgGaS_2 gebildet.

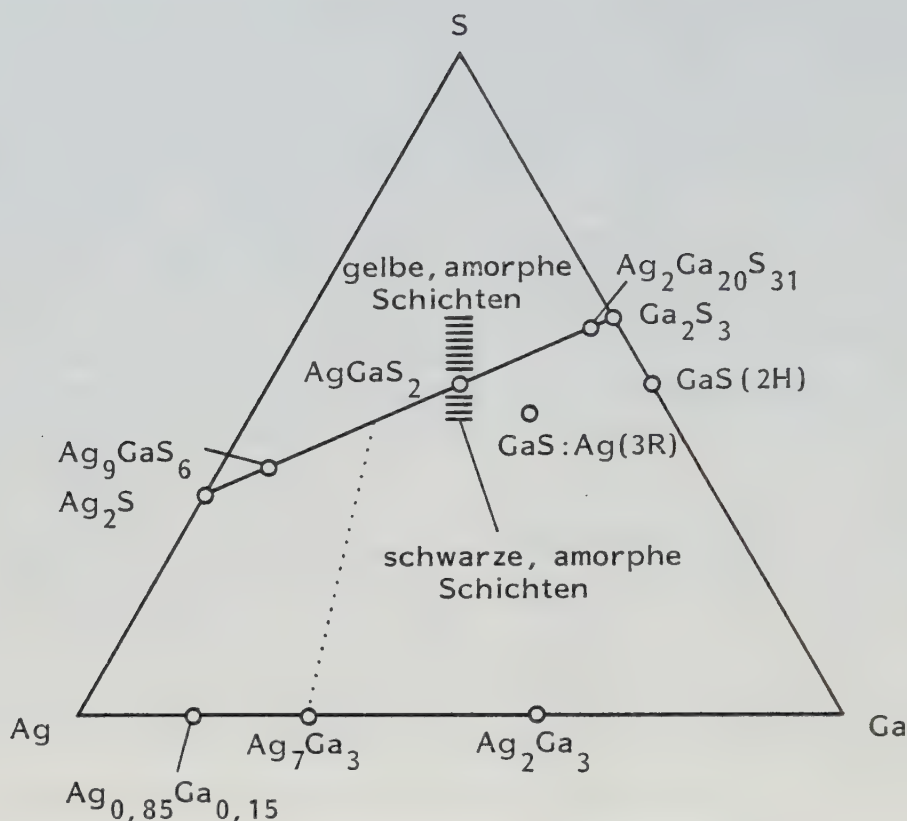


Abb. 34: Das ternäre System Ag-Ga-S nach (70).

In kristallinen Schichten wurden meistens silberreiche und schwefelarme Verbindungen gefunden, niemals $\text{GaS}(2\text{H})$ oder Ga_2S_3 . Auch dies spricht für die Entstehung Ga-armer, polykristalliner Schichten. Eine Ausnahme bildeten Schichten, die zwischen 500°C und 600°C bei hohen Aufdampfraten von etwa $10^4 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ entstanden waren. Hier wurde wahrscheinlich die Phase $\text{GaS}:\text{Ag}(3\text{R})$ gefunden, jedoch ist diese Röntgenaufnahme wegen einiger zusätzlicher unbekannter Linien nicht richtig geklärt. Die starke Intensität des Ag-Peaks bei einer Untersuchung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde und die intensiven Röntgenbeugungslinien der α -Phase beweisen auch bei dieser Schicht die Anreicherung von Ag. Bisher nicht angesprochen wurde die Herkunft des überschüssigen Schwefels, der in gelben, amorphen Schichten gefunden wurde. Das ist kaum zu verstehen, denn das Ausgangsmaterial war stöchiometrisch, und im Schiffchen blieben keine Rückstände übrig. Der Schwefel stammt wahrscheinlich von Material, das an heißen Bauteilen in der Nähe des Verdampferschiffchens unkontrolliert kondensierte. Tatsächlich waren in der Vaku-

umapparatur viele Stellen vorhanden, an denen sich grau oder braun gefärbte Krusten niederschlugen. Bei ausreichend niedrigen Substrattemperaturen wurde der von hier aus ins Vakuum zurückdampfende Schwefel, wenn er auf das Substrat gelangte, vermutlich mit in die Schicht eingebaut.

6.2 Diskussion des Verlaufs der Absorptionskonstanten von AgGaS_2 in Abhängigkeit von der Photonenenergie in Nähe und oberhalb der Energielücke

Über die Bandstruktur von AgGaS_2 und anderer ternärer Chalkopyrit-Verbindungen wurde in Kap. 3.2.2 berichtet. Danach besitzen diese Materialien eine direkte Bandlücke. Reflexionsspektren (Abb. 5b, S. 14) zeigen bei 2K den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand eines Exzitons (A-Exziton, Dipolübergang $\Gamma_{4V} \rightarrow \Gamma_{1L}$, erlaubt für $E \parallel c$) bei einer Energie des Grundzustandes von 2,70 eV. Addiert man hierzu die Bindungsenergie des Exzitons von 28 meV, so erhält man die Bandlücke von AgGaS_2 bei 2K, $E_g = 2,73$ eV. Elektroreflexionsmessungen (Abb. 5a, S. 14) bei 77K zeigen zwei Strukturen bei 2,70 eV (A-Exziton) und 2,98 eV (B, C-Exziton, Dipolübergang $\Gamma_{5V} \rightarrow \Gamma_{1L}$, erlaubt für $E \perp c$). Phil Won Yu et al. (51) untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke im Temperaturbereich von 4K bis 300K. Bis 150K konnten sie die Temperaturverschiebung der zum A-Exziton gehörenden Reflexionsstruktur verfolgen. Bei höheren Temperaturen war diese Struktur nicht mehr aufzulösen. Oberhalb von 150K wurde die Bandlücke daher aus dem Verlauf der Absorptionskonstanten bestimmt, der scheinbar eine wurzelförmige Abhängigkeit von der Photonenenergie besaß. Diese Form der Absorptionskante ist nach der Theorie zu erwarten, wenn die Absorption durch einen erlaubten direkten Band-Band-Übergang hervorgerufen wird.

Unsere Messungen an Einkristallen zeigten dagegen für beide Polarisationsrichtungen der einfallenden Lichtwelle eine exponentielle Abhängigkeit bis zu $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ gemäß der Urbach-Regel (Abb. 26, S. 68). Bei höherer Absorption ($10^3 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) wich die Kurve $\alpha(h\nu)$ von diesem Verlauf ab. Die Anpassung des oberen Kurvenstücks an einen erlaubten direkten

Band-Band-Übergang war auch hier nicht möglich. Daß solche Band-Band-Übergänge die Form der Absorptionskante in AgGaS_2 bestimmen, war eigentlich auch nicht zu erwarten. Denn in früheren Messungen (50) wurde bereits festgestellt, daß exzitonische Übergänge für die Bandkanten-Reflexion verantwortlich sind. Aufgrund des eindeutigen Zusammenhanges zwischen den optischen Konstanten eines Festkörpers, der durch die Kramers-Kronig-Beziehungen zwischen Real- und Imaginärteil der komplexen, frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten ausgedrückt werden kann, tragen Exzitonen auch zur Höhe der Absorptionskonstanten in AgGaS_2 bei. In unseren Messungen finden wir daher eine Urbach-Kante *) für beide Polarisationsrichtungen der einfallenden Lichtwelle, die, wie neuere experimentelle Untersuchungen (88,89) zeigen, durch den Effekt der Ionisation des Exzitons in inneren elektrischen Feldern eines Kristalls, hervorgerufen durch LO-Phononen oder geladene Störstellen (90), zustande kommt. Der für $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ zu verzeichnende nicht exponentielle Verlauf ist wahrscheinlich auf die thermisch verbreiterte Anstiegsflanke des A-Exzitons für $E \parallel c$ und der B-, C-Exzitonen für $E \perp c$ zurückzuführen. Damit besteht zwischen früheren Absorptionsmessungen (51), den daraus gezogenen Schlußfolgerungen und den Ergebnissen dieser Arbeit ein Widerspruch, der eine genauere Gegenüberstellung erfordert.

Auch die Absorptionsmessungen an dünnen polykristallinen Schichten stehen in Einklang mit unseren Messungen an Einkristallen. Die Absorption (Abb. 26, S. 68) der getemperten Schicht ($d = 1,2 \mu\text{m}$) befindet sich bei kleinen Photonenenergien in Nähe der Absorptionskurve des Kristalls für $E \parallel c$, während sie sich mit steigender Energie mehr der Kurve für $E \perp c$ annähert. Sie verläuft also zwischen den Kurven für beide Polarisationsrichtungen. Dieses Verhalten erwartet man von polykristallinem AgGaS_2 , wenn die Körner in beliebiger Richtung orientiert liegen. Die Absorptionskurve der $0,1 \mu\text{m}$ dicken Schicht wird zwar durch Streueffekte der Oberfläche verändert, zeigt aber Strukturen, die die gleiche Anregungsenergie besitzen wie die in Reflexionsmessungen gefundenen

*) Exponentiell mit der Photonenenergie ansteigende Absorptionskanten werden auch in analogen II-VI-Verbindungen (87) beobachtet.

Strukturen (Abb. 25, S. 66). Eine Zuordnung der Absorptionsmaxima zu früheren Messungen ergibt folgendes Bild. Die Absorptionsspitzen bei 2,69 eV und 2,94 eV entsprechen den A- bzw. B,C- Exzitonen, die bei Elektreflexionsmessungen und optischen Reflexionsmessungen gefunden wurden. Da die Bindungsenergie des A-Exzitons 28 meV beträgt, liegt die Bandlücke für 300K etwa bei 2,72 eV. Unter der Annahme, daß das B-Exziton etwa gleiche Bindungsenergie besitzt, dürfte die nächsthöhere Energielücke für 300K bei 2,97 eV liegen. Der Peak bei 4,30 eV entspricht wahrscheinlich einem Übergang von tiefer liegenden p-Bändern ins Leitungsband. Der Peak bei 6,42 eV könnte mit Übergängen von Ag 4d-Bändern zum Leitungsband zusammenhängen. Ein Vergleich der energetischen Lage der Reflexions-, XPS-, und Absorptionsstrukturen (Tab. 3) zeigt gute Übereinstimmung.

Die Absorptionskante von AgGaS_2 besitzt für beide Polarisationsrichtungen der einfallenden Lichtwelle die Form einer Urbach-Kante. Frühere Messungen (44, 51) widersprechen dieser Interpretation. In Abb. 25 wurde zum Vergleich die in (51) gefundene Absorptionskurve ($E \perp c$) eingezeichnet. Während für $\alpha \leq 400 \text{ cm}^{-1}$ Übereinstimmung mit unseren Messungen besteht, weichen die Kurven darüber voneinander ab. Das kräftige Abknicken der Kurve nach (51) wurde erlaubten direkten Band-Band-Übergängen zugeschrieben, ist aber vermutlich auf Falschlichtanteile bei der Messung zurückzuführen. Dafür spricht einmal die geringe Höhe der Absorptionskonstanten ($\alpha \approx 600 \text{ cm}^{-1}$) oberhalb der Bandkante, obwohl es sich um einen direkten erlaubten Übergang handelt, aber auch die Tatsache, daß die höchsten Absorptionswerte in (51) und (44) um 500 cm^{-1} mit 120 μm dicken Proben (44) gemessen wurden. Die Transmission einer etwa 100 μm dicken AgGaS_2 -Probe beträgt bei $\alpha \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ ungefähr 1%. Für die Messungen in (44, 51) wurde ein Cary Modell 14-Spektrometer benutzt, dessen Nachweisgrenze nach eigenen Erfahrungen bei 1% Transmission bereits erreicht ist, weil Falschlichtanteile in dieser Höhe liegen. Dem Argument, daß vielleicht Oberflächenstörungen oder Verunreinigungen in unserem Fall die höhere Absorption verursachen, ist jedoch entgegenzuhalten, daß die Kurve in (51) für $90 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 300 \text{ cm}^{-1}$ gut mit unserer Messung übereinstimmt, also gerade bei kleinen Absorptionswerten, wo eigentlich Unterschiede besonders deutlich hervortreten müßten.

Tabelle 3: Vergleich der Anregungsenergien für optische Übergänge aus XPS-, Reflexions- und Absorptionsmessungen für AgGaS₂

XPS *) (54) [eV]	XPS *) (55) [eV]	Reflexion, 300K (56) [eV]	Reflexion, 80 K (57) [eV]		Absorption, 300K (diese Arbeit) [eV]	Interpretation
			E c	E⊥c		
3,8	3,9	3,8 4,5 4,8 5,7 6,4	2,35 2,54 2,69 2,71 (2,92)	2,35 2,54 2,92 4,05	2,69 2,94 4,30 4,86 5,65 6,42	Verunreinigungen " A-Exziton (n = 1) A-Exziton (n = 2) B, C-Exziton S 3p-Band → Leitungsband
			4,3			
			4,85 5,1 5,7 6,42	4,85 5,1 5,7 6,42		
6,1	6,7					Ag 4d-Band → Leitungsband

*) Unter der Annahme, daß die Übergänge von tieferen Valenzbändern ins Leitungsband erfolgen, wurden 2,7 eV ($\approx E_g$) zu den in Tabelle 1 angegebenen XPS-Werten hinzuaddiert.

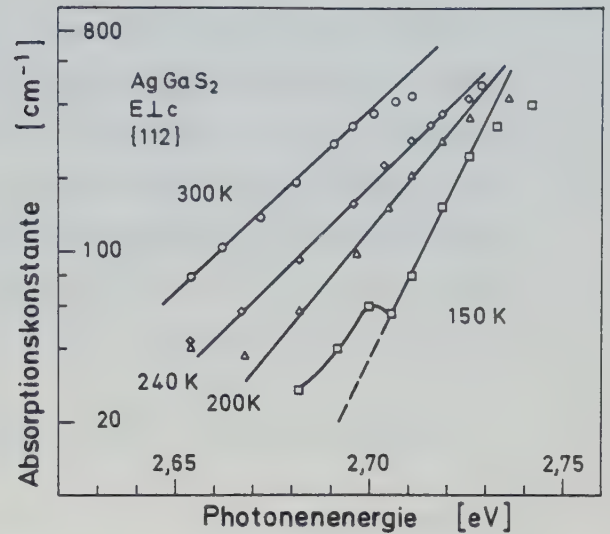
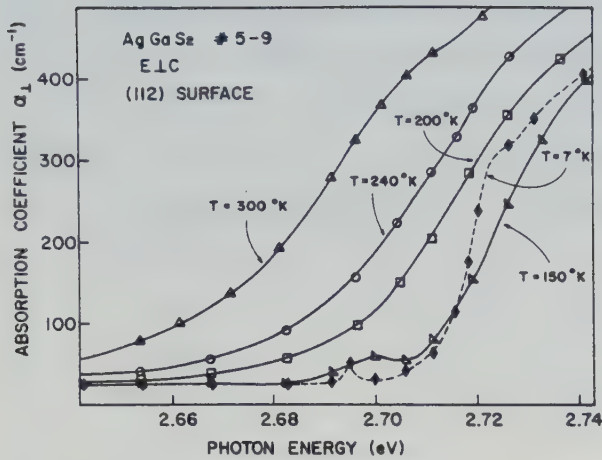


Abb. 35: Absorptionskonstante $\alpha_{\perp}^*$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie bei verschiedenen Temperaturen. Links: Original-Meßkurve aus (51); rechts: Interpretation als Urbach-Kante. Die ermittelten Steigungen betrugen:

300 K:	$s/kT = 34 (\pm 1) \text{ eV}^{-1}$	$s = 0,88 \pm 0,03;$
240 K:	$s/kT = 36 (\pm 1) \text{ eV}^{-1}$	$s = 0,74 \pm 0,02;$
200 K:	$s/kT = 44 (\pm 2) \text{ eV}^{-1}$	$s = 0,76 \pm 0,03;$
150 K:	$s/kT = 75 (\pm 2) \text{ eV}^{-1}$	$s = 0,97 \pm 0,03.$

Die Verschiebung der in (51) gemessenen Absorptionskante zu höheren Photonenenergien mit fallender Temperatur beruht daher wohl eher auf der veränderlichen Steigung der Urbach-Kante als auf der Temperaturabhängigkeit der Energielücke. Die Steigung der Urbach-Kante s/kT bei Auftragung von $\ln \alpha$ gegen $h\nu$ sollte proportional zu $1/T$ zunehmen. Abb. 35 zeigt neben der Originalkurve aus (51) die gemäß unserer Interpretation durch die Meßpunkte gelegten Urbach-Funktionen. Im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit bei der Auswertung der Steigung sehr kurzer Geraden zeigt sich die richtige Temperaturabhängigkeit. Der weitgehend temperaturunabhängige Steigungsparameter ergibt sich zu $s = 0,8 \pm 0,1$. Er liegt etwas niedriger als der von unseren Einkristall-Messungen abgeleitete Wert $s = 1$, weil die Original-Meßkurven

*) Anfechtbar ist auch die Herleitung der Energielücke, die dem für die Polarisationsrichtung $E \parallel c$ erlaubten Übergang $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ entspricht, aus dem Absorptionsverlauf für $E \perp c$ (vgl. Original-Literatur).

im Bereich hoher Absorption zu kleine Werte für α anzeigen. Darüber hinaus nähern sich die Absorptionskurven in Abb. 35 (links) mit kleiner werdender Photonenenergie einem konstanten Wert von $\alpha \approx 30 \text{ cm}^{-1}$. Der Grund hierfür ist in einem etwas zu kleinen Meßwert für die Transmission oder in einem durch Verunreinigungen oder Oberflächenstörungen hervorgerufenen Extinktionsuntergrund zu suchen. Beide Effekte führen zu einer scheinbar geringeren Steigung der Urbach-Kante.

6.3 Interpretation der elektrischen Eigenschaften

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen nahm einen großen Teil der Experimente in Anspruch. Obwohl nur polykristallin gewachsene AgGaS_2 -Schichten eine nennenswerte Photoleitfähigkeit besaßen, waren sie wegen ihrer hohen Wachstumstemperaturen nicht von primärem Interesse. Die Bemühungen waren vielmehr auf eine Verbesserung der Photoleitung in nachbehandelten Schichten gerichtet. Der Photostrom stieg hier jedoch in keinem Fall um mehr als eine Größenordnung an. Dafür verantwortlich könnten tiefe Rekombinationszentren sein, die in hoher Konzentration die freie Lebensdauer der optisch angeregten Ladungsträger stark verkürzen. Es war nicht die Aufgabe, die Arbeiten auf eine Untersuchung dieser Zentren auszudehnen. Andererseits lieferten die Meßergebnisse aber deutliche Hinweise auf den Einfluß tiefer Haftstellen und bedürfen daher einer genaueren Erläuterung.

Die Beobachtung der langsamen Abnahme des Dunkelstroms nach dem Anlegen (oder nach Erhöhung) einer Gleichspannung deutete auf die Existenz raumladungsbegrenzter Ströme in Gegenwart von Haftstellen (59) hin. Solche Ströme werden in Halbleitern und Isolatoren gefunden, wenn diese mit (Majoritätsträger-) injizierenden Kontakten versehen sind (91). Die injizierten Ladungsträger rufen im Kristall eine bestimmte Raumladungsverteilung hervor, und das daran gekoppelte elektrische Feld wirkt einer beliebig hohen Injektion entgegen. Der Injektionsstrom ist also "raumladungsbegrenzt". Besitzt der Festkörper wenig Haftstellen (Konzentration der Haftstellen $\ll$ Konzentration freier Ladungsträger), so ergibt sich (im Falle raumladungsbegrenzter Ströme) eine quadratische Abhängigkeit

der Stromdichte von der Feldstärke (92):

$$j_{\text{sclc}} = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon \mu}{d} E^2 \quad *) ,$$

j_{sclc} raumladungsbegrenzte Stromdichte (space-charge-limited-current),
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$,
 ϵ Dielektrizitätskonstante,
 μ Beweglichkeit der Ladungsträger,
 E elektrische Feldstärke,
 d Elektrodenabstand.

Raumladungsbegrenzte Ströme (ohne Haftstellen) spielen besonders in dünnen Proben und bei hohen Feldstärken eine wichtige Rolle. Durch eine Probe mit $\epsilon = 10$, $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $d = 5 \text{ }\mu\text{m}$ würden bei einer Feldstärke von 10^3 V/cm immerhin $4 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ fließen. Daraus ergäbe sich ein Probenwiderstand von nur $3 \cdot 10^4 \text{ }\Omega\text{cm}$ in Sandwich-Elektroden-Anordnung. Dieser Gesetzmäßigkeit zufolge dürften in dünnen Proben bei niedriger Haftstellenkonzentration und ausreichend großen Feldstärken keine hohen Dunkelwiderstände auftreten. Tatsächlich wurden aber Werte von $10^{11} \text{ }\Omega\text{cm}$ bis $10^{13} \text{ }\Omega\text{cm}$ gemessen. Solche hohen spezifischen Widerstände sind nur in Materialien mit großer Haftstellendichte möglich.

*) Die Berechnung von Strom-Spannungs-Kennlinien bei Injektion von Majoritätsträgern kann nicht in voller Allgemeinheit durchgeführt werden. Deshalb haben sich vereinfachte Betrachtungsweisen durchgesetzt, die zur mathematischen Beschreibung der Meßkurven von hinreichender Genauigkeit sind. Die Näherungslösungen gelten für den Fall eines eindimensionalen Leiters mit nur einer Sorte von Ladungsträgern im stationären Zustand. Weiterhin soll die Beweglichkeit μ nicht von der elektrischen Feldstärke abhängen. Auch die oft gebrauchte Vernachlässigung des exakten Konzentrationsprofils der Ladungsverteilung in den Anreicherungsschichten hat keine wesentliche Verfälschung des Ergebnisses zur Folge; denn der Gesamtwiderstand wird kaum von der wirklichen Form der Ladungsverteilung in den Anreicherungsschichten mit ihrer hohen Leitfähigkeit beeinflusst, solange deren Ausdehnung sehr klein im Vergleich zum Abstand der Elektroden ist.

In diesem Fall werden andere Abhängigkeiten $j_{sc}(E)$ gemessen, deren Kurvenform von der Konzentration und energetischen Lage der Haftstellen in der verbotenen Zone abhängt. Legt man an eine Probe, deren Haftstellen zuvor thermisch entleert wurden, eine Gleichspannung an, so läßt sich eine Abnahme der Stromdichte mit der Zeit beobachten. Der stationäre Endwert kann mehrere Zehnerpotenzen unter dem Anfangswert liegen. Solche Effekte treten dann auf, wenn die Haftstellenkonzentration sehr groß gegenüber der Konzentration freier Ladungsträger ist. Die in den Festkörper injizierten Ladungsträger werden in Haftstellen eingefangen und können dann nur noch zur Raumladung, aber nicht mehr zum Strom beitragen. Ein stationärer Endwert der Stromdichte stellt sich erst ein, wenn ein Gleichgewicht zwischen Einfangrate und thermischer Befreiung aus Haftstellen besteht. Da bei jeder Erhöhung der Spannung neue Ladungsträger in den Festkörper injiziert werden, verschiebt sich das Quasiferminiveau in der verbotenen Zone in Richtung auf die Bandkante, und es kommt zur Auffüllung weiterer Haftstellenterme. Die Charakteristik $j(E)$ spiegelt daher die energetische Verteilung von Haftstellen in der verbotenen Zone wider. Häufig beobachtet man bei "kleineren" Feldstärken ein nahezu Ohmsches Verhalten der raumladungsbegrenzten Ströme $j \sim E$. Je nach Haftstellenverteilung folgt die Kurve $j(E)$ früher oder später einer superlinearen Abhängigkeit der Form $j \sim E^m$ ($m > 1$). Mit wachsender Injektionsdichte nimmt in doppelt-logarithmischer Darstellung die Steigung der Charakteristik zu. Wenn so viele Ladungsträger injiziert werden, daß alle Haftstellen im thermischen Gleichgewicht besetzt sind, mündet die Charakteristik in die im Falle (haftstellenfreier) raumladungsbegrenzter Ströme theoretisch zu erwartende quadratische Abhängigkeit ein. Dies geschieht bei einer kritischen Feldstärke E_T ("trap-filled-limit"), die über die Poisson-Gleichung mit der Haftstellendichte N_T durch die Beziehung (92)

$$N_T = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon E_T}{ed}$$

verknüpft ist.

Bei den meisten in dieser Arbeit untersuchten Proben mit Sandwich-Elektroden finden wir ein nahezu Ohmsches Verhalten $j(E)$, das auf die Existenz tiefer Haftstellen zurückgeführt werden kann. In Abb. 36 wur-

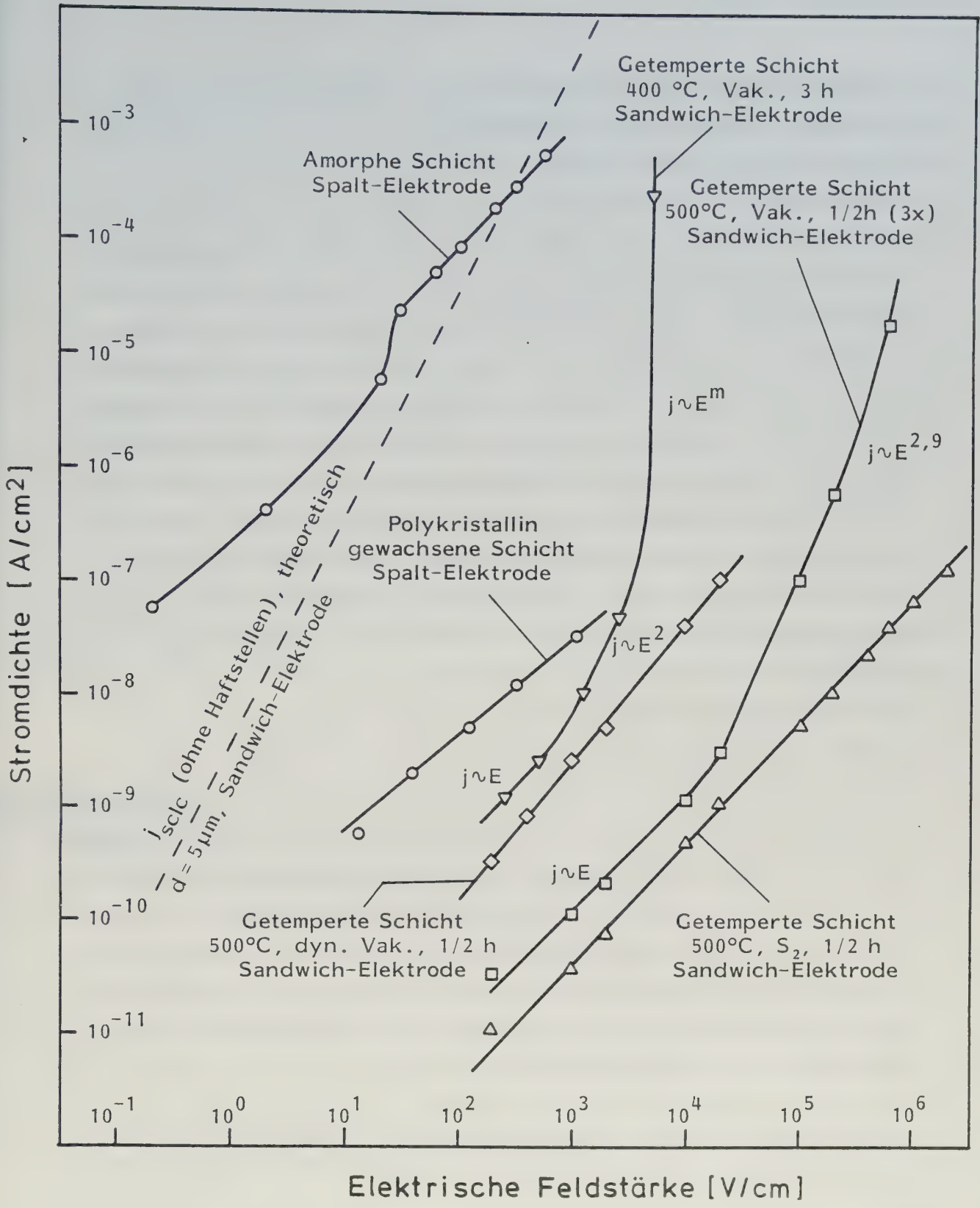


Abb. 36: Vergleich verschiedener $j(E)$ -Charakteristiken von amorphen, getemperten kristallinen und kristallin gewachsenen AgGaS_2 -Schichten mit Sandwich-Elektrode und Spalt-Elektrode. Die für eine Probe (in Sandwich-Elektrodenanordnung) ohne Haftstellen theoretisch zu erwartende, quadratische Abhängigkeit $j(E)$ wurde mit $d = 5 \mu\text{m}$, $\epsilon = 10$ und $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet.

den einige Charakteristiken zusammengestellt. Besonders bei der in Schwefel getemperten Schicht muß die Haftstellenkonzentration sehr groß gewesen sein, da bei 10^6 V/cm immer noch ein linearer Verlauf der Kennlinie gemessen wurde. Mit $\epsilon \approx 10$ und $d \approx 5 \mu\text{m}$ erhält man Mindestkonzentrationen $N_T \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für in S_2 getemperte und $N_T \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ für in dynamischem Vakuum getemperte Proben. Nichtlineare Charakteristiken kamen seltener vor. Zwei Beispiele dafür sind in Abb. 36 eingezeichnet. Die Kennlinien beginnen bei kleinen Feldstärken linear und gehen dann in eine superlineare Abhängigkeit $j \sim E^m$ ($m > 1$) über. Die gemessenen Charakteristiken in Abb. 36 liegen viele Zehnerpotenzen unter dem theoretisch (im Falle vollständig aufgefüllter Traps) zu erwartenden raumladungsbegrenzten Stromwert. Der steile Anstieg mancher Kennlinien läßt sich also entweder als Beginn eines Probendurchschlags oder aber als "trap-filled-limit" der elektrischen Feldstärke interpretieren. Oftmals wurde der Beginn des steilen Anstiegs bei sehr unterschiedlichen Feldstärken gemessen, auch an mehreren Kontakten ein und derselben Probe. In vielen Fällen dürften echte Durchschläge die Ursache dafür sein. Allerdings spricht gegen eine generelle Annahme von Durchschlägen die Beobachtung, daß selbst nachdem bereits eine starke Abweichung von der Ohmschen Gerade aufgetreten war, bei Rücknahme der Spannung und einiger Wartezeit abermals ein hoher Widerstand gemessen werden konnte. Hätte an dieser Stelle ein Durchschlag der Probe, verbunden mit Aufschmelzen von Material unter Bildung metallreicher Kanäle, stattgefunden, so wäre auch nach Rücknahme der Spannung ein kleiner Widerstand zu erwarten gewesen. Man kann aus diesem Verhalten auf inhomogen über die Schicht verteilte Zonen mit unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit schließen, die sich in Form von besser leitenden Regionen (Kurzschlußkanäle) mit niedrigerer Trapdichte äußert.

6.4 Stand und Entwicklungsmöglichkeiten aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit

Das Thema dieser Arbeit, die unseres Wissens bisher nicht versuchte Herstellung von AgGaS_2 -Schichten und Untersuchung ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften, wurde vor dem Hintergrund späterer Anwendungen als Photoleiter gewählt. Kristallinität, Kristallstruktur

und chemische Zusammensetzung der Schichten zeigten eine komplizierte Abhängigkeit von den Herstellungsparametern. In diesem Verhalten, das vermutlich durch die unterschiedliche Wertigkeit der Metallatome Ag und Ga ausgelöst wird, unterscheidet sich das System Ag-Ga-S erheblich von dem ternären Mischkristallsystem Cd-Zn-S der II-VI-Analogverbindungen.

Zur Herstellung wurden Flash-Verdampfung und Kristallisation aus der amorphen Phase ausführlich, thermische Verdampfung und Kathodenzerstäubung in geringerem Umfang untersucht. Dabei erwiesen sich Substrattemperatur und Aufdampfrate als die wichtigsten Herstellungsparameter. Die Untersuchung flash-verdampfter Schichten bei Substrattemperaturen von Zimmertemperatur bis 800°C und Aufdampfraten von 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ bis 20000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ und die nahezu vollständige Identifikation der Fremdphasen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse erlaubten die Aufstellung eines sogenannten "strukturellen Phasendiagramms". Daraus wurden, unter Berücksichtigung atomistischer Keimbildungsmodelle, qualitative Rückschlüsse auf die Wachstumskinetik gezogen. Auch die Ergebnisse der Kathodenzerstäubungs- und Kristallisationsversuche waren mit der gefundenen Interpretation vereinbar.

Das Wachstum kristalliner AgGaS_2 -Schichten mit Chalkopyrit-Struktur erfordert eine hohe Aktivierungsenergie zum Aufbau der geordneten Struktur. Zum anderen scheint die hohe Rückdampfrate von Schwefel (und Gallium) ausschlaggebend für die Entstehung Ag-reicher Verbindungen (Ag-Ga -Legierungen im Falle des Flash-Verfahrens und $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_9\text{GaS}_6$ -Verbindungen bei Kathodenzerstäubung) zu sein. Polykristalline AgGaS_2 -Schichten wuchsen erst mit ausreichender thermischer Energie, bei Substrattemperaturen oberhalb 600°C. Dieses Verhalten ist insofern überraschend, da Cu-III-VI_2 -Schichten bereits bei Substrattemperaturen von 100°C bis 300°C kristallines Wachstum zeigten. Eine Möglichkeit zur Herstellung polykristalliner AgGaS_2 -Schichten bei niedrigeren Temperaturen ($T \geq 300^\circ\text{C}$) bestand in der Kristallisation amorpher Schichten. Die Zersetzung kann hier nicht im gleichen Maße stattfinden, weil Schwefel vor dem Entweichen aus der Schicht chemisch gebunden wird. Röntgenstrukturanalysen ergaben jedoch, daß auch in diesem Fall der vollständige Aufbau der Chalkopyrit-Struktur erst bei 600°C erfolgt.

Die optischen Eigenschaften dünner Schichten wurden mit Hilfe von Transmissionsmessungen untersucht. Messungen an Einkristall-Dünnschliffen bis zu Werten von 10^4 cm^{-1} für senkrecht und parallel zur c-Achse polarisiertes Licht brachten neue Ergebnisse. Die Absorptionskante von AgGaS_2 darf nicht als Folge direkter Band-Band-Übergänge interpretiert werden, sondern wird, wie auch bei II-VI-Verbindungen, durch exzitonische Übergänge bestimmt. Sie besitzt die Form einer über drei Zehnerpotenzen exponentiell verlaufenden Urbachkante. Optische Übergänge aus tieferen Bändern konnten in einer $0,1 \mu\text{m}$ dicken, polykristallin gewachsenen Schicht in Absorption beobachtet werden. Die bei 300 K ermittelten Photonenenergien stimmten mit den aus Reflexions- und Elektreflexionsmessungen bei tiefen Temperaturen stammenden Werten gut überein.

Schichten, die schon bei der Röntgenstrukturanalyse keine scharfen Reflexe lieferten, zeigten auch ein für amorphe Materialien charakteristisches Absorptionsspektrum.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften ergab folgendes Bild. Der Dunkelwiderstand gelber und schwarzer, amorpher und metallreicher kristalliner Schichten war für Photoleiteranwendungen zu niedrig. Kristallisierte Schichten besaßen Dunkelwiderstände von $10^{11} \Omega \text{ cm}$ nach Temperung im dynamischen Vakuum und $10^{13} \Omega \text{ cm}$ nach Temperung in Schwefelatmosphäre. Bei manchen Proben erfolgte ein steiler Anstieg der Strom-Spannungs-Charakteristik, der einer vollständigen Auffüllung von Haftstellentermen durch injizierte Ladungsträger zugeschrieben wurde. Andere Proben zeigten nahezu Ohmsche Kennlinien bis zu Feldstärken von 10^6 V/cm . Auf die Existenz von Haftstellen deutete auch die langsame Abnahme des Stromes mit der Zeit hin. Die Photoströme getemperter Schichten übertrafen nicht einmal das Zehnfache des Dunkelstroms. Vermutlich wird die freie Lebensdauer der Ladungsträger durch eine hohe Konzentration von Rekombinationszentren stark reduziert. Dagegen zeigten polykristallin gewachsene Schichten gute Photoleitung. Dunkelwiderstand, Lage des Maximums der Photoleitung und schnelle Anstiegszeiten (Abklingzeiten) des Photostroms ähneln den an Einkristallen gefundenen Eigenschaften.

Der Einbau von Haftstellen und Rekombinationszentren in hohen Konzentrationen geschieht offenbar beim Kristallisationsprozeß aus der amorphen Phase. Demnach sollten direkt aus der Gasphase gewachsene Schichten weniger Gitterfehler besitzen. Der Unterschied wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Atome beim Wachstum aus dem festen Zustand verhältnismäßig schlecht beweglich sind. Der Aufbau eines perfekten Kristalls setzt aber eine hohe Mobilität der Atome an der Wachstumsfront voraus. Bei getemperten Schichten folgt auf eine bei 300°C schnell ablaufende Kristallisation ein langsames Ausheilen der festen Phase bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Wachstumschancen für ein Korn mit ungestörtem Gitter sind daher eingeschränkt. Hinzu kommen mögliche Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung der amorphen Ausgangsphase. Beide Prozesse können zu einer nachweisbaren Verzerrung der Elementarzelle beitragen, die sich in dem veränderten Verhältnis c/a äußerte und mit steigender Nachbehandlungstemperatur zurückging. Das Wachstum kristalliner Schichten aus der Gasphase findet dagegen in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen aufprallenden und rückdampfenden Teilchen statt, also unter Verhältnissen, die einen ständigen Austausch und eine hohe Beweglichkeit von Atomen in der Oberfläche ermöglichen. Häufige Platzwechselvorgänge an der Wachstumsfront erlauben einen vergleichsweise ungestörten Gitteraufbau und die Ausscheidung überschüssiger Atome bei Abweichung von der Stöchiometrie. Während Schwefel und Gallium schneller ins Vakuum zurückdampfen können, besitzen Silberatome, nach den Beobachtungen zu schließen, eine höhere Desorptionsenergie. Sie können aber vermutlich schnell über die Oberfläche der Schicht diffundieren, eine Eigenschaft, die die Entstehung langer Whisker erklären würde.

Polykristalline, getemperte Schichten oder amorphe Schichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft wurden, eignen sich aufgrund ihrer schlechten Photoleitung nicht für die Anwendung als Photoleiter. Dagegen scheint eine Verbesserung und genauere Untersuchung der Photoleitung polykristallin gewachsener Schichten mehr erfolgversprechend zu sein. Wenn aber die Herstellung einphasiger Schichten nicht gelingt, könnte hier die Anwesenheit von Ag-Ausscheidungen zum Problem werden, weil diese eventuell Kurzschlüsse zwischen den Elektroden in Sand-

wich-Elektrodenanordnung verursachen. Für eine Herstellung in großem Umfang wären hohe Wachstumsraten bei niedrigen Prozeßtemperaturen wichtig. Auch in dieser Hinsicht können polykristallin wachsende AgGaS_2 -Schichten im Augenblick noch nicht mit den jetzt eingesetzten Materialien konkurrieren. Die Wachstumsgeschwindigkeiten für polykristalline Schichten guter Qualität dürften im Bereich $0,1 \mu\text{m/h}$ bis $1 \mu\text{m/h}$ liegen und sind relativ niedrig. Die zum Beispiel in der Elektrophotographie als Substratmaterialien gebräuchlichen Aluminiumtrommeln und PVC-Folien halten Wachstumstemperaturen oberhalb 600°C nicht stand. AgGaS_2 wäre daher allenfalls für solche Anwendungen attraktiv, bei denen hohe Substrattemperaturen und niedrige Wachstumsraten in Kauf genommen werden können. Insbesondere wird wegen der hohen Temperaturen die Beschichtung auf kleine Flächen beschränkt sein.

Nach wie vor bieten jedoch die interessanten Photoleitereigenschaften dieses Materials, hohe Photoempfindlichkeit bei 460 nm , Möglichkeit der Verschiebung bis 690 nm durch Mischkristallbildung mit AgGaSe_2 , hohe Durchbruchfeldstärken $E > 10^6 \text{ V/cm}$ und schnelle Anstiegszeiten im Bereich einiger Millisekunden genug Anreiz, die Verfahren zur Herstellung von AgGaS_2 -Schichten weiterzuentwickeln. Ein technischer Einsatz von AgGaS_2 -Schichten wäre leichter zu realisieren, wenn es gelänge, die hohen Wachstumstemperaturen für das Material zu senken. Der in diese Richtung zielende Versuch einer Kristallisation aus der amorphen Phase bei 300°C lieferte jedoch nur schlechte Ergebnisse. Aufgrund der vermuteten Wachstumskinetik ergeben sich aber andere Möglichkeiten zur Senkung der Substrattemperatur, die im folgenden beschrieben werden sollen. Es handelt sich dabei um Maßnahmen zur Kompensation des Schwefelverlustes, zur Erhöhung der Energie und zur Beschleunigung der chemischen Reaktion.

Die erste Methode ist darauf gerichtet, den durch die hohe Rückdampf-rate hervorgerufenen Schwefelverlust zu kompensieren. Bei Aufdampfverfahren kann dies durch Zuschaltung einer Schwefelquelle, bei Kathodenzerstäubung durch Zugabe von H_2S zum Sputtergas geschehen. Versuche in der Sputteranlage zeigten bereits die erwartete Tendenz zum Wachstum schwefelreicherer Schichten, doch reichte die beigefügte

Menge noch nicht aus. Man wird wahrscheinlich sehr viel Schwefel in der Gasphase anbieten müssen, um ein Wachstum von kristallinem AgGaS_2 im Temperaturbereich von 300°C bis 600°C zu erzwingen.

Die Ergänzung der fehlenden thermischen Energie durch eine höhere kinetische Energie der Teilchen in der Gasphase könnte ebenfalls den gewünschten Effekt fördern. Dazu müssen ionisierte Partikel im elektrischen Feld beschleunigt werden. Daß hierdurch eine Veränderung der Kristallisationseigenschaften bewirkt wird, zeigt sich anhand der Bildung von $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_9\text{GaS}_6$ bei Kathodenzerstäubung in reiner Argonatmosphäre. Das Endprodukt enthält mehr Schwefel als die Ag-Ga-Legierung, die zunächst beim Flash-Verfahren entsteht. Auch die "Ionized-Cluster Beam Evaporation" (93), eine Technik, in der Teilchen-Cluster zuerst durch Elektronenbeschuß ionisiert und dann im elektrischen Feld beschleunigt werden, macht sich die höhere kinetische Energie zur Herstellung von Aufdampfschichten mit besserer Kristallinität zunutze.

Die dritte Möglichkeit zur Senkung der Wachstumstemperatur ergibt sich aus der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Katalysators. Die Aufgabe besteht darin, einen geeigneten Katalysator zu finden. Ein schnelles Wachstum von AgGaS_2 -Kristallen aus der Gasphase wird mit Hilfe einer Jod-Transportreaktion (94, 95) erreicht. Jod erhöht durch seine Reaktivität mit dem Ausgangsmaterial die Konzentration der beweglichen Teilchen in der Gasphase und trägt somit zum schnelleren Wachstum bei. Ein schnellerer Reaktionsablauf in Gegenwart von Jod oder anderer Halogene auf der Substratoberfläche wäre auch bei der Abscheidung denkbar. Außerdem bestünde eine erhöhte Chance, daß Ausscheidungen überschüssiger Atome durch die abtragende Wirkung des Jods von der Schichtoberfläche entfernt würden. Halogene können dem Sputtergas in Form eines Gases oder einer gasförmigen Verbindung beigemischt werden. In der Aufdampftechnik kann Jod aus einer Zusatzquelle thermisch verdampft werden.

7. Zusammenfassung

Diese Arbeit befaßt sich mit der Herstellung und Untersuchung dünner AgGaS_2 -Schichten im Hinblick auf zukünftige Anwendungen als Photoleiter. Es war Ziel der Studien,

- AgGaS_2 in Form dünner Schichten mit Hilfe kostengünstiger Vakuumtechniken (Flash-Verdampfung, Verdampfung aus einem Schiffchen, Kathodenzerstäubung) herzustellen,
- Aussagen über die Wachstumsbedingungen zu gewinnen,
- die Schichten anhand ihrer Kristallstruktur, ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften zu charakterisieren.

AgGaS_2 -Einkristalle zeichnen sich durch einen hohen spezifischen Dunkelwiderstand, eine hohe dielektrische Durchschlagsfeldstärke und intensive Photoleitung mit kurzen Ansprechzeiten auf Änderungen der Beleuchtungsstärke aus. Zudem besteht die Möglichkeit, durch Herstellung von Mischkristallen mit AgGaSe_2 die Photoempfindlichkeit für nahezu jede Wellenlänge des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums einzustellen. Aus diesem Grund ist das System $\text{AgGaS}_{2x}\text{Se}_{2-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) interessant für Photoleiteranwendungen im sichtbaren Spektralbereich, z.B. in der Elektrophotographie, aber auch in anderen Systemen zur Bildverarbeitung.

Derartige Anwendungen erfordern die Präparation des Photoleiters in Form dünner Schichten. Verfahren zur Herstellung dünner AgGaS_2 -Schichten waren jedoch bisher unbekannt. Deshalb sollten geeignete Wachstumsbedingungen unter Nutzung der üblichen Vakuumtechniken herausgefunden werden. Als wichtigste Herstellungsparameter erwiesen sich bei der Flash-Verdampfung Wachstumstemperatur (Substrattemperatur) und Aufdampftrate. Je nach Wahl dieser beiden Größen traten (reproduzierbar) verschiedene Phasen oder Verbindungen auf, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse identifiziert wurden. Bei Raumtemperatur aufgedampfte Schichten waren amorph, und zwar entstanden bei hohen Beschichtungsraten gelbe, transparente Schichten mit bis zu 10 Gew. % Schwefelüberschuß, während bei niedrigen Beschichtungs-

raten schwarze, metallreiche Schichten gefunden wurden, in denen sich bereits kristallines Ag ausgeschieden hatte. Polykristalline AgGaS_2 -Schichten wuchsen erst bei Substrattemperaturen oberhalb von 600°C . In dem dazwischen liegenden Temperaturbereich von etwa 100°C bis 600°C bildeten sich silberreiche Ag-Ga-Legierungsschichten.

Im Prinzip ähnlich verlief das Wachstum aufgestäubter Schichten, das im Temperaturbereich von 20°C bis 500°C untersucht wurde. In reiner Argonatmosphäre hergestellte Schichten waren bei Raumtemperatur amorph, enthielten aber bei Substrattemperaturen von 250°C bis 450°C ein zweiphasiges Gemisch aus Ag_2S und Ag_9GaS_6 . Dagegen wurden unter Zugabe von H_2S zum Sputtergas bis 300°C gelbe und schwarze (wahrscheinlich den flash-verdampften Schichten in der chemischen Zusammensetzung ähnliche), amorphe Schichten, und bei höheren Temperaturen polykristalline Schichten (Ag_9GaS_6) gefunden.

Da Temperaturen oberhalb 600°C zur Herstellung kristalliner AgGaS_2 -Schichten aus technologischer Sicht ungünstig sind, wurde als dritter Weg die Kristallisation aus der amorphen Phase durch Nachbehandlung (Temperung im Vakuum bzw. Schwefelatmosphäre) untersucht. Zwar entstanden bereits bei 300°C Schichten, die in ihrem Gitteraufbau dem kristallinen Material ähnlich waren, der vollständige Aufbau der für AgGaS_2 charakteristischen Chalkopyrit-Struktur erfolgte jedoch wiederum erst bei 600°C .

Qualitativ verstehen läßt sich dieses immerhin bemerkenswerte Wachstumsverhalten, nämlich die Abscheidung einer silberreichen Legierung bei Flash-Verdampfung bzw. die Abscheidung ebenfalls silberreicher Verbindungen (Ag_2S , Ag_9GaS_6) bei Kathodenzerstäubung aus einer stöchiometrischen Dampfphase, wenn man davon ausgeht, daß der flüchtige Schwefel (und in geringerem Maße auch Gallium) von der Substratoberfläche aus ins Vakuum zurückverdampfen, bevor sie mit anderen adsorbierten Atomen eine chemische Bindung zu AgGaS_2 eingehen können. Erst bei Temperaturen oberhalb von 600°C überwiegt (vermutlich als Folge einer hohen Aktivierungsenergie) die schnelle Reaktion den Verlust des Schwefels durch Entweichen, und deswegen können dann bevorzugt polykristalline AgGaS_2 -

Schichten wachsen. Mit diesen Vorstellungen vereinbar sind Beobachtungen bei der Kristallisation amorpher Schichten aus der festen Phase. Auch hier findet man erst oberhalb von 600°C die ungestörte Chalkopyrit-Struktur vor. Dagegen ist das Gitter der bei 300°C kristallisierten AgGaS_2 -Schichten stark verzerrt, offenbar weil die thermische Energie zur Bildung der Chalkopyrit-Elementarzelle noch nicht ausreicht. Daß hierbei keine metallreichen Schichten entstehen können, ist wohl der Tatsache zu verdanken, daß Schwefel bereits vorher in der amorphen Phase chemisch gebunden wurde. Der Versuch, die fehlende thermische Energie durch die mit dem Herstellungsprozess der Kathodenzerstäubung verbundene höhere kinetische Energie beschleunigter Gasteilchen auszugleichen, führte zwar zur Bildung etwas schwefelreicherer Verbindungen ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgGaS}_6$), konnte aber die Kristallisation von AgGaS_2 -Schichten bei Temperaturen unterhalb von 500°C noch nicht erzwingen. Dagegen förderte Schwefelzusatz (in Form von H_2S) offensichtlich das Wachstum amorpher Schichten bis zu Substrattemperaturen von 300°C. Dies ist gleichermaßen die Kristallisationstemperatur für amorphe AgGaS_2 -Schichten.

Zur Charakterisierung wurden Messungen der optischen Absorption an Schichten und Einkristallen durchgeführt und miteinander verglichen. Dünne, polykristalline Schichten zeigten bei Photonenenergien oberhalb der Bandlücke mehrere Absorptionsmaxima, deren energetische Lage mit bekannten Strukturen aus optischen Reflexionsmessungen gut korrelierte. Messungen der Absorptionskante an orientierten Einkristall-Dünnschliffen ergaben für verschiedene Polarisationsrichtungen ($E \parallel c$, $E \perp c$) der einfallenden Lichtwelle zur optischen c-Achse bei 300K einen exponentiellen Anstieg mit der Photonenenergie (Urbach-Regel). Nach diesem Ergebnis und in Übereinstimmung mit früheren Reflexions- und Elektroreflexionsmessungen wird die Absorptionskante von AgGaS_2 durch exzitonische Übergänge beeinflusst. Dadurch wird die frühere Interpretation der Absorptionskante mit Hilfe einer Beschreibung durch direkte Band-Band-Übergänge widerlegt. Die Absorptionskante dünner, polykristalliner Schichten lag erwartungsgemäß zwischen den beiden von der jeweiligen Polarisationsrichtung der Lichtwelle abhängigen Absorptionskurven der Einkristalle.

Der spezifische Dunkelwiderstand der AgGaS_2 -Schichten hing reproduzierbar von den Herstellungsbedingungen ab. Er betrug $10^6 \Omega \text{ cm}$ für

amorphe Schichten, $10^{10} \Omega \text{ cm}$ für polykristallin gewachsene Schichten, $10^{11} \Omega \text{ cm}$ für polykristalline Schichten nach Temperung im dynamischen Vakuum und $10^{13} \Omega \text{ cm}$ für polykristalline Schichten nach Temperung in Schwefelatmosphäre. "Gute" Photoleitung im Sinne des einkristallinen Materials zeigten nur solche Schichten, die bei Substrattemperaturen oberhalb von 600°C aufgedampft worden waren. Amorphe und aus der amorphen Phase kristallisierte Schichten reagierten lediglich durch eine schwache Änderung ihres Leitvermögens unter Belichtung. Der Versuch, nachgetemperte Schichten durch Variation der Temperbedingungen in ihren photoleitenden Eigenschaften zu verbessern, brachte keine befriedigenden Ergebnisse. Dieses Verhalten wurde auf eine starke Verkürzung der freien Lebensdauer der Ladungsträger zurückgeführt. Das Auftreten von Rekombinationszentren kann durch den Herstellungsprozeß, das Kristallwachstum aus der festen Phase bei relativ niedrigen Temperaturen, verursacht werden, wenn die zum Aufbau des ungestörten Kristallgitters erforderlichen Platzwechsellvorgänge nur in unzureichender Weise stattfinden können. Bei allen Proben wurden zeitliche Veränderungen des Stromes beobachtet, die auf den Einfluß von Haftstellen in der verbotenen Zone hindeuteten. Die Strom-Spannungs-Charakteristiken wurden daher als Folge raumladungsbegrenzter Ströme in Gegenwart hoher Dichten solcher Haftstellen interpretiert.

Nach dem gegenwärtigen Stand dieser Arbeit kommt AgGaS_2 als Material zur Beschichtung großflächiger Substrate aus folgenden Gründen vorerst nicht in Frage: Die Herstellung photoleitender AgGaS_2 -Schichten erfordert hohe Substrattemperaturen von mehr als 600°C . Schichten, die aus der amorphen Phase bei mindestens 300°C kristallisieren, zeigen zu schlechte Photoleitung. Die gefundenen Herstellungsbedingungen eignen sich daher nicht zur Beschichtung von Substraten mit geringer Temperaturbeständigkeit, wie sie in der Elektrophotographie gebräuchlich sind. Trotzdem bestehen Chancen für eine technologische Anwendung, wenn es gelingt, die Wachstumstemperaturen für polykristalline AgGaS_2 -Schichten zu senken. Um dieses Ziel zu erreichen, wird die Einführung einer zusätzlichen Verdampferquelle zur Kompensation des Schwefelverlustes, die Schichtherstellung mit Verfahren, die eine höhere kinetische Energie der Dampfpartikel mit sich bringen, oder aber die Verwendung von Halogenzusätzen als Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion vorgeschlagen.

8. Anhang

8.1 Einfluß der Wärmeabstrahlung des Verdampferschiffchens und des Wärmeübergangs vom Substrat zum Substratofen auf die Temperatur der Substratoberfläche und das Schichtwachstum in der Flash-Verdampfungsanlage

Schwierigkeiten bereiteten zu Beginn Aufdampfversuche mit unbeheiztem Substrat, die manchmal gelbe, transparente, dann wieder, trotz geringer Schichtdicke, völlig schwarze, undurchsichtige Schichten erbrachten. Da eine Tendenz zum Wachstum gelber Schichten in kurzen Aufdampfversuchen mit möglichst hoher Förderrate bestand, bei langsamer Aufdampftrate dagegen nur schwarze Schichten entstanden, wurde die Schwärzung mit der starken, unkontrollierbaren Erwärmung der Substratoberfläche als Folge der Wärmezustrahlung vom Verdampferschiffchen in Zusammenhang gebracht. Weil das Wachstum der Schichten sehr empfindlich von der Temperatur abhing, waren genaue Kenntnisse über Verdampferschiffchentemperatur, Temperatur der Substratoberfläche und Qualität des Wärmeübergangs vom Substrat zum Substratofen erforderlich.

8.1.1 Temperatur der Verdampferquelle

Die Verdampferschiffchentemperatur wurde mit Hilfe eines Glühfaden-Pyrometers gemessen. Das glühende Schiffchen wurde durch die Glaswand der Vakuumglocke hindurch angepeilt. Vor jeder Messung wurde die Glocke an dieser Stelle gereinigt, da bereits geringe Niederschläge, die mit dem Auge kaum sichtbar waren, zu Falschmessungen führten. Das Meßprinzip dieses Pyrometers, die Temperaturmessung durch Vergleich der Strahlungsdichten des unbekannten Strahlers und eines (mit Hilfe eines schwarzen Strahlers) geeichten Wolfram-Drahtes, erfordert Kenntnis des Emissionsvermögens des Schiffchens (hier Wolfram-Blech) und der Durchlässigkeit der Glaswand. Denn Wolfram emittiert aufgrund seines Emissionsvermögens schwächer als ein schwarzer Körper bei gleicher Temperatur und gleicher Wellenlänge. Hinzu kommen Reflexionsverluste durch die Glasglocke. Folglich liegt die wahre Temperatur des Schiffchens über dem am Pyrometer abgelesenen Wert (Temperatur des schwarzen Strahlers bei gleicher Strahlungsdichte) und muß mit Hilfe

des Kirchhoffschen und Planckschen Strahlungsgesetzes korrigiert werden.

Die Durchlässigkeit der Glasglocke wurde experimentell bestimmt, indem Edelmetallfolien, Au und Pt, jeweils auf Molybdän-Blechstreifen gelegt und im Vakuum aufgeschmolzen wurden. Der Schmelzpunkt war gut erkennbar, weil sich das Emissionsvermögen sprunghaft änderte. Mit dem Pyrometer wurde die Temperatur des Molybdän-Blechs in unmittelbarer Nähe der Metall-Tropfen gemessen. Da deren Schmelztemperaturen und das Emissionsvermögen von Molybdän-Blech bekannt waren, konnte die Durchlässigkeit der Glocke berechnet werden.

Die korrigierten Schiffchentemperaturen waren zu einer angestrebten Einstellung der Stromstärke bis auf $\pm 20^\circ\text{C}$ reproduzierbar (Abb. 37).

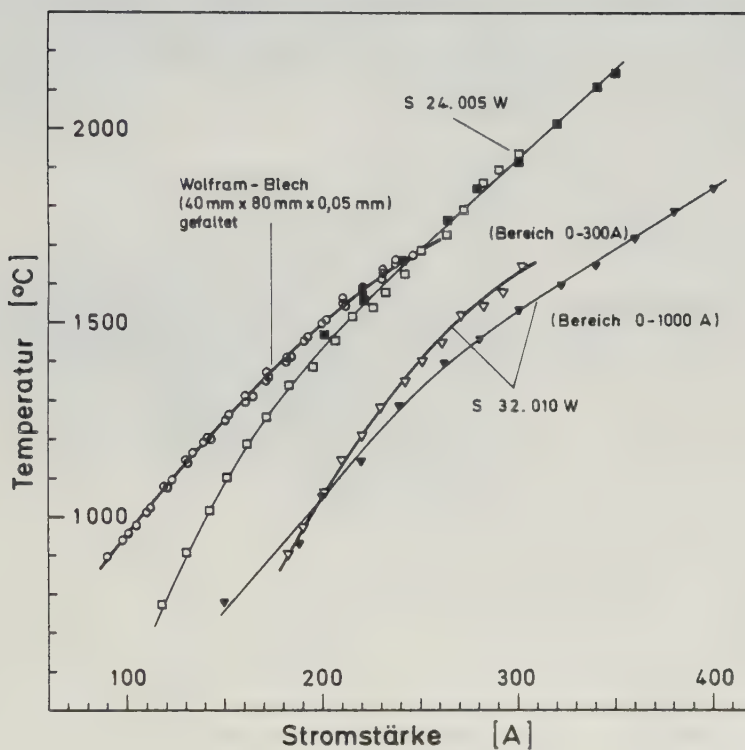


Abb. 37: Verdampfer-schiffchentemperatur in Abhängigkeit von der Heizstromstärke für verschiedene Wolfram-Schiffchen.

8.1.2 Temperatur der Substratoberfläche

Zur Messung der Temperatur der Substratoberfläche (20°C bis 600°C) diente ein NiCr-Ni-Thermoelement, das mit etwas Leitsilber (Leitsilberfleck: $\varnothing \approx 3\text{ mm}$) auf dem Substrat befestigt wurde. Die Drähte des

Thermoelemente hatten einen Durchmesser von 0,1 mm, um die Wärmeab-
leitung möglichst gering zu halten.

Die Substrattemperatur im Bereich von 20°C bis 600°C wurde mit und
ohne Wärmeankopplung untersucht. In den ersten Aufdampfversuchen,
in denen ohne Wärmeankopplung gearbeitet wurde, lag das Substrat nur
an wenigen Punkten auf dem Träger auf. Der Wärmeübergang war schlecht,
weil im Raum zwischen Substrat und Unterlage ein thermisch gut isolieren-
des Vakuum verblieb, das eine starke Herabminderung des Wärmeaustau-
sches durch Wärmeleitung zur Folge hatte. Die in dieser Anordnung er-
haltenen Temperaturkurven sind in Abb. 38 dargestellt. Infolge der
schlechten Wärmeankopplung an den Substratofen wich die Substratober-
flächentemperatur stark von der Heiztemperatur ab. Folgerung für alle
bis dahin durchgeführten Versuche: Bei "Raumtemperatur" aufgedampfte
Schichten waren während des Wachstums in Wirklichkeit starken Tempera-
turänderungen von 50°C bis 100°C je nach Wärmestrahlung ausgesetzt.

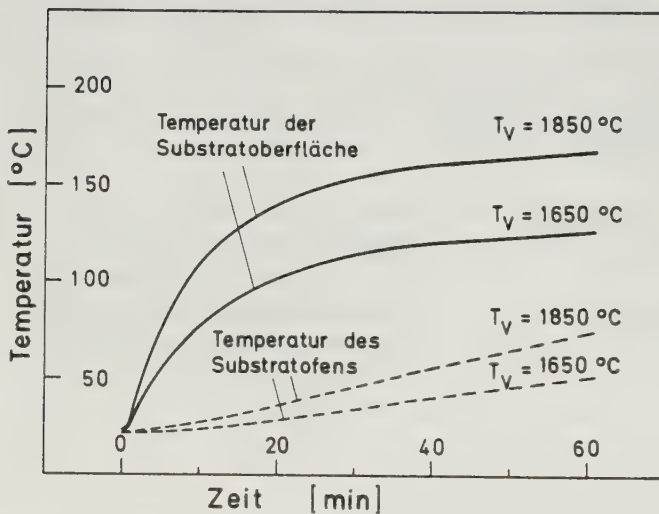


Abb. 38a: Temperatur des Substratofens und der Substratoberfläche bei unbeheiztem Substratofen und zwei verschiedenen Temperaturen der Verdampferquelle (Schiffchen S 32.010 W), 1650°C und 1850°C, in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen ohne Wärmeankopplung.

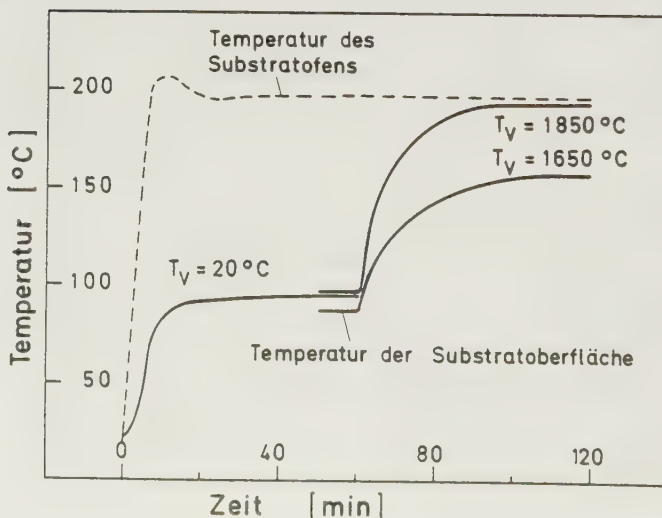


Abb. 38b: Temperatur des Substratofens und der Substratoberfläche bei beheiztem Substratofen ($T \approx 200^\circ\text{C}$) und drei verschiedenen Temperaturen der Verdampferquelle (Schiffchen S 32.010 W), 20°C, 1650°C und 1850°C, in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen ohne Wärmeankopplung.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Maßnahmen zur Schaffung eines besseren Wärmeübergangs notwendig. In Abb. 39 sind die Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit bei Verwendung einer Gallium-Wärmean-
kopplung dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Temperaturen von Substratofen und Substratoberfläche ist zu sehen, und der Einfluß der Wärmestrahlung vom Schiffchen konnte weitgehend herabgesetzt wer-
den.

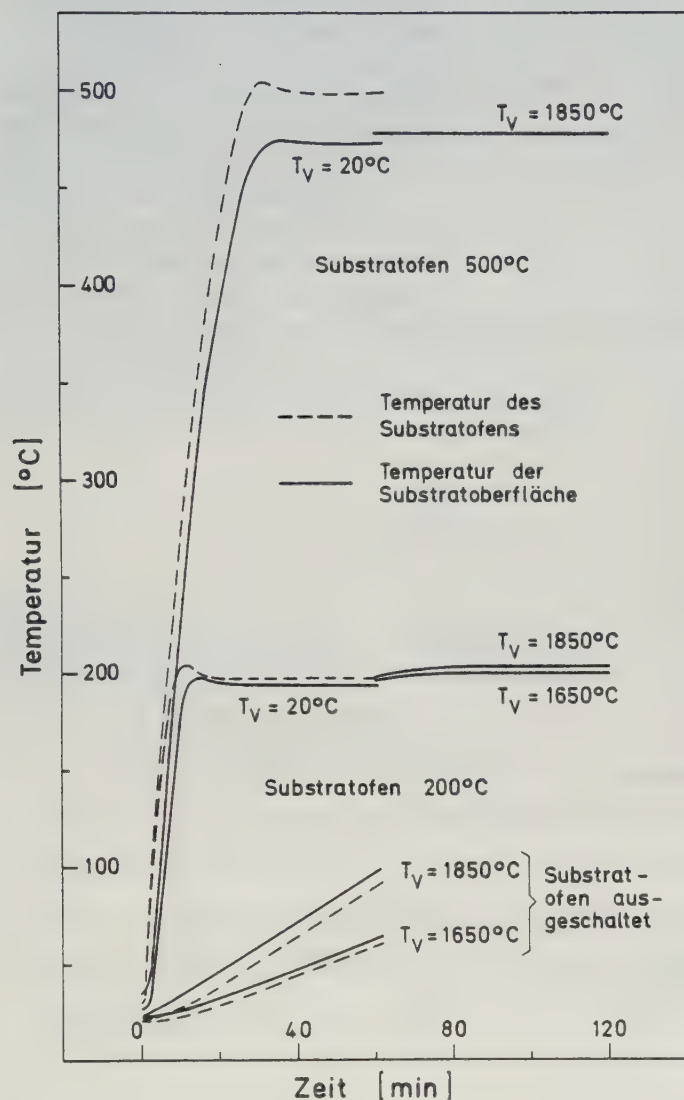


Abb. 39: Temperatur des Substratofens (gestrichelte Linie) und der Substratoberfläche (durchgezogene Linie) bei unbeheiztem und beheiztem Substratofen (200°C, 500°C) und drei verschiedenen Temperaturen der Verdampferquelle (Schiffchen S. 32.010 W), 20°C, 1650°C und 1850°C, in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen mit Wärmean-
kopplung durch Gallium.

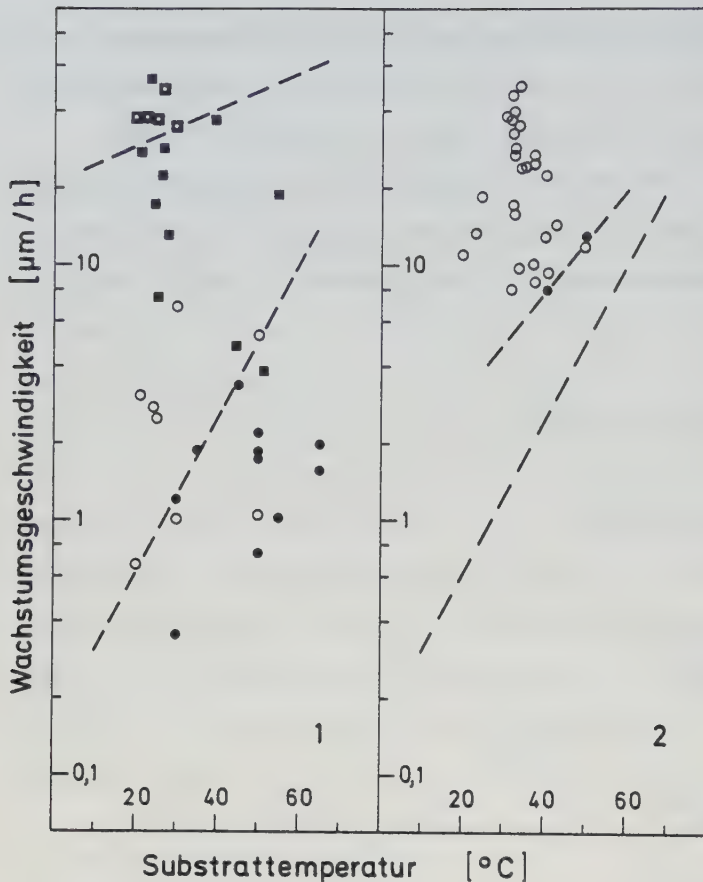


Abb. 40: Farbe flash-verdampfter Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Wachstumsgeschwindigkeit. In Versuchen mit unbeheiztem Substrat wurde die Substratoberfläche durch die Wärmestrahlung des Verdampferschiffchens aufgeheizt. Während eines Aufdampfversuches bei konstanter Wachstumsgeschwindigkeit stieg die Substrattemperatur nahezu linear mit der Zeit an. Als Abszissenwert wurde deshalb der Durchschnitt aus Anfangs- und Endtemperatur aufgetragen. Im Laufe der Versuchsreihen wurden Schiffchentyp, Entfernung Schiffchen - Substrat und Wärmeankopplung in folgender Art abgeändert:

Teilbild 1

- | | |
|----------------------|--|
| ○ gelbe Schichten | Schiffchen S 32.010 W, |
| ● schwarze Schichten | Entfernung Schiffchen - Substrat 23 cm, |
| | ohne Wärmeankopplung; |
| □ gelbe Schichten | Schiffchen aus gefaltetem Wolfram-Blech, |
| ■ schwarze Schichten | Entfernung Schiffchen - Substrat 15 cm, |
| | mit Wärmeankopplung; |

Teilbild 2

- | | |
|----------------------|--|
| ○ gelbe Schichten | Schiffchen aus gefaltetem Wolfram-Blech, |
| ● schwarze Schichten | Entfernung Schiffchen - Substrat 23 cm, |
| | mit Wärmeankopplung. |

8.1.3 Schichtwachstum bei unbeheiztem Substrat

Trägt man in einem Diagramm (Abb. 40) die zu jeder Wachstumsgeschwindigkeit und jeder Substrattemperatur gehörige Schichtfarbe auf, so erkennt man Bereiche, in denen entweder nur gelbe oder nur schwarze Schichten als Versuchsergebnisse bevorzugt auftreten. Die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen für gelbe und schwarze Schichten erlaub-

ten, ähnlich wie in einem Phasendiagramm, Linien zur Abgrenzung beider Existenzgebiete voneinander einzuzeichnen. Die überwiegende Zahl aller Beobachtungen folgte dieser Regel (mit Ausnahme von 2 Punkten in Teilbild 1). Die Trennlinien verlaufen nicht parallel zu einer der beiden Koordinatenachsen, wie man es erwarten würde, wenn das Schichtwachstum nur von der Substrattemperatur oder nur von der Wachstumsgeschwindigkeit abhinge. Vielmehr war es möglich, Ort und Steigung der eingezeichneten Geraden den unterschiedlichen Versuchsbedingungen zuzuordnen: Je stärker die Wärmebelastung der Substrate durch das glühende Verdampferschiffchen war, desto höher mußte die Wachstumsgeschwindigkeit sein, damit noch gelbe Schichten entstanden. Die Steigungen der Geraden sind allerdings wegen der eng zusammenstehenden Meßpunkte nur schlecht gesichert.

8.2 Auswertung der Röntgenbeugungsspektren kristalliner Phasen

8.2.1 Ag_7Ga_3 -Legierung (ζ' -Phase):

In Tabelle 4 sind die experimentell bestimmten d-Werte der Ag_7Ga_3 -Legierung, die daraus berechneten besten Schätzwerte für d und Literaturwerte (65,66) zusammengestellt. Nicht alle Linien der Legierung erschienen im Röntgenbild der Schicht wieder, weil sie zu schwach waren. Sie waren aber auf Filmen, die unter kleinerem Einstrahlwinkel des Primärstrahls aufgenommen wurden und außerdem beidseitig mit einer lichtempfindlichen Schicht versehen waren, zu erkennen. Die mit * bezeichneten Linien waren in den Literaturstellen nicht mehr aufgeführt, konnten jedoch an Hand der bekannten Struktur leicht indiziert werden. In der Raumgruppe $P\bar{3}$ bestehen keine symmetriebedingten Auslöschungsregeln für bestimmte Reflexe (97).

8.2.2 Mehrphasige Ag-Ga-S-Aufdampfschicht:

Tabelle 5a enthält die d-Werte der kubisch-flächenzentrierten α -Phase einer Ag-Ga-Legierung. Neben den Reflexen der kubischen Phase waren weitere Linien sichtbar, die aber nicht einer einzigen Phase allein zugeordnet werden konnten. Zur genaueren Messung ihrer Position

Tabelle 4: d-Werte einer Ag-Ga-S-Aufdampfschicht (Probe F 48 G, $T_S = 600^\circ\text{C}$)

hkl	Literaturwert (66)		$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{exp}} - d_{\text{calc}}(\text{\AA})$
	I/I ₀	d (Å)			
110	5	3,884			
200	1	3,364			
001	1	2,878			
101	5	2,646			
210	16	2,543	2,539	2,544	- 0,005
111	100	2,312	2,315	2,314	0,001
300	100	2,242	2,244	2,243	0,001
201	25	2,187	2,186	2,189	- 0,003
211	12	1,905	1,905	1,907	- 0,002
310	5	1,866	1,863	1,867	- 0,004
301	1	1,769			
221	20	1,610	1,610	1,611	- 0,001
311	2	1,566			
320	2	1,543			
401	1	1,452			
002	5	1,439			
102	1	1,407			
321	14	1,360	1,361	1,361	0,000
112	2	1,349			
202	1	1,323			
411	14	1,308	1,308	1,308	0,000
330	8	1,295	1,296	1,295	0,001
420	4	1,271	1,270	1,272	- 0,002
212	3	1,252			
501	6	1,219			
302	12	1,211	1,211	1,212	- 0,001
510	9	1,208			
421	1	1,163			
222	1	1,156			
312	2	1,139			
600	4	1,121			
511	3	1,114			
430	1	1,106			
431		1,032			
412		1,028			
610		1,026			
521		1,009	1,011	1,009	0,003
332		0,9624	0,9632	0,9632	0,0000
700; 530		0,9610			
422		0,9527	0,9535	0,9534	0,0001
620		0,9329	0,9317	0,9333	- 0,0016
203		0,9225			
441		0,9200			
701; 531		0,9115			
621*		0,8874	0,8883	0,8879	0,0004
602*		0,8844	0,8851	0,8850	0,0001
540*		0,8613	0,8617	0,8617	0,0000
711*		0,8512	0,8519	0,8516	0,0003
630*		0,8475	0,8481	0,8479	0,0002

Gitterkonstanten: Ag_7Ga_3 (ζ' -Phase) $a = 7,771 (\pm 0,002) \text{\AA}$
 $c = 2,881 (\pm 0,002) \text{\AA}$

Tabelle 5a: d-Werte der kubisch-flächenzentrierten α -Phase einer Ag-Ga-S-Aufdampfschicht (Probe F 111 Q, Substrattemperatur 530°C) im Vergleich zu reinem Ag

hkl	reines Ag d (Å)	Schicht F 111 Q		
		d _{exp} (Å)	d _{calc} (Å)	d _{exp} -d _{calc} (Å)
111	2,359	2,354	2,353	0,001
200	2,044	2,039	2,038	0,001
220	1,445	1,441	1,441	0,000
311	1,231	1,228	1,229	- 0,001
222	1,1796	1,1767	1,1764	0,0003
Gitterkonstante von reinem Ag: $a = 4,0862 \text{ Å}$ (ASTM-Kartei 4-0783) Gitterkonstante der α -Phase: $a = 4,075 (\pm 0,002) \text{ Å}$				

und um die zur Indizierung wichtigen Reflexe mit niedrigen Miller'schen Indizes im Bereich kleiner Beugungswinkel zu erhalten, wurde die Schicht von der Unterlage abgekratzt und als Pulver in einer Guinier-Kammer untersucht. Auf diese Weise konnten 24 weitere d-Werte teilweise schwacher, aber doch eindeutig erkennbarer Linien ermittelt werden. Sie sind in Tabelle 5b aufgelistet.

8.2.3 AgGaS₂-Schichten

Tabelle 6 enthält die d-Werte einer polykristallinen AgGaS₂-Aufdampfschicht. Abb. 41 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum dieser Schicht. Tabelle 7 gibt die d-Werte der tetragonalen, einer Chalkopyrit-Struktur ähnlichen Phase von zwei getemperten, gelben Schichten an. Die Differenzen in den Gitterkonstanten deuten auf verschiedene Kristallisationsstadien oder Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung hin. Die d-Werte einer getemperten, schwarzen Schicht sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 5: Übrige d-Werte einer Ag-Ga-S-Aufdampfschicht
(Probe F 111 Q, Substrattemperatur 530 °C)

Linie	Verbindung	hkl	Literaturwert (70,71) d (Å)	Schicht F 111 Q		
				d _{exp} (Å)	d _{calc} (Å)	d _{exp} - d _{calc} (Å)
1	GaS : Ag	003	7,708	7,78	7,734	0,046
2	GaS : Ag	006	3,868	3,874	3,867	0,007
3	unbekannt			3,452		
4	unbekannt			3,370		
5	unbekannt			3,249		
6	unbekannt			3,192		
7	GaS : Ag	101	3,079	3,089	3,081	0,008
8	GaS : Ag	102	3,013	3,023	3,002	0,021
9	unbekannt			2,805		
10	GaS : Ag	104	2,736	2,747	2,740	0,007
11	GaS : Ag	009	2,580	2,578	2,578	0,000
12	AgGa, ζ-Phase	100	2,500	2,492	2,491	0,001
13	AgGa, ζ-Phase	101	2,205	2,205	2,202	0,003
14	GaS : Ag	1010	1,859	1,860	1,859	0,001
15	GaS : Ag	110	1,793	1,795	1,795	0,000
16	unbekannt			1,769		
17	GaS : Ag	113	1,746	1,748	1,748	0,000
18	unbekannt			1,725		
19	AgGa, ζ-Phase	102	1,707	1,712	1,712	0,000
20	unbekannt			1,670		
21	GaS : Ag	116	1,627	1,625	1,628	-0,003
22	GaS : Ag	201	1,550	1,551	1,551	0,000
23	AgGa, ζ-Phase	103	1,322	1,329	1,329	0,000
24	AgGa, ζ-Phase	201	1,208	1,204	1,204	0,000

Gitterkonstanten: GaS : Ag (rhomboedrisch) $a = 3,589 \pm 0,002 \text{ Å}$
 $c = 23,20 \pm 0,01 \text{ Å}$
AgGa, ζ-Phase (hexagonal) $a = 2,8762 \pm 0,0004 \text{ Å}$
 $c = 4,7142 \pm 0,0003 \text{ Å}$

Tabelle 6: d-Werte einer polykristallinen AgGaS_2 -Aufdampfschicht
(Probe F 106 Q, Substrattemperatur 700 °C)

Zur Eichung wurden die Reflexe einer aufgedampften Pt-Schicht und die auf der Probe F 106 Q entstandenen Ag-Ausscheidungen verwendet.

Linie	hkl	$d_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$d_{\text{exp}} - d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
1	112	3,201	3,194	0,007
2	200	2,869	2,880	- 0,011
3	004	2,563	2,572	- 0,009
4	211	2,487	2,499	- 0,012
5	204	1,916	1,919	- 0,003
6	312	1,715	1,717	- 0,002
7	224	1,596	1,597	- 0,001
8	116	1,579	1,580	- 0,001
9	332	1,312	1,313	- 0,001
10	008	1,288	1,286	0,002
11	420	1,288	1,288	0,000
12	316	1,248	1,249	- 0,001
13	424	1,151	1,152	- 0,001
14	512	1,105	1,103	0,002
15	228	1,087	1,087	0,000
16	336	1,065	1,065	0,000

Gitterkonstanten: AgGaS_2 (tetragonal)

Aufdampfschicht: $a = 5,761 \pm 0,003 \text{ \AA}$
 $c = 10,289 \pm 0,007 \text{ \AA}$
 $c/a = 1,786$

Kristall:
nach (73) $a = 5,7566 \text{ \AA}$
 $c = 10,3016 \text{ \AA}$
 $c/a = 1,7895$

Abb. 41: Röntgenbeugungsspektrum einer polykristallinen AgGaS_2 -Aufdampfschicht. Auf dem Film sind auch die Reflexe von Ag-Ausscheidungen zu erkennen. Die Pt-Reflexe stammen von der Eichprobe.

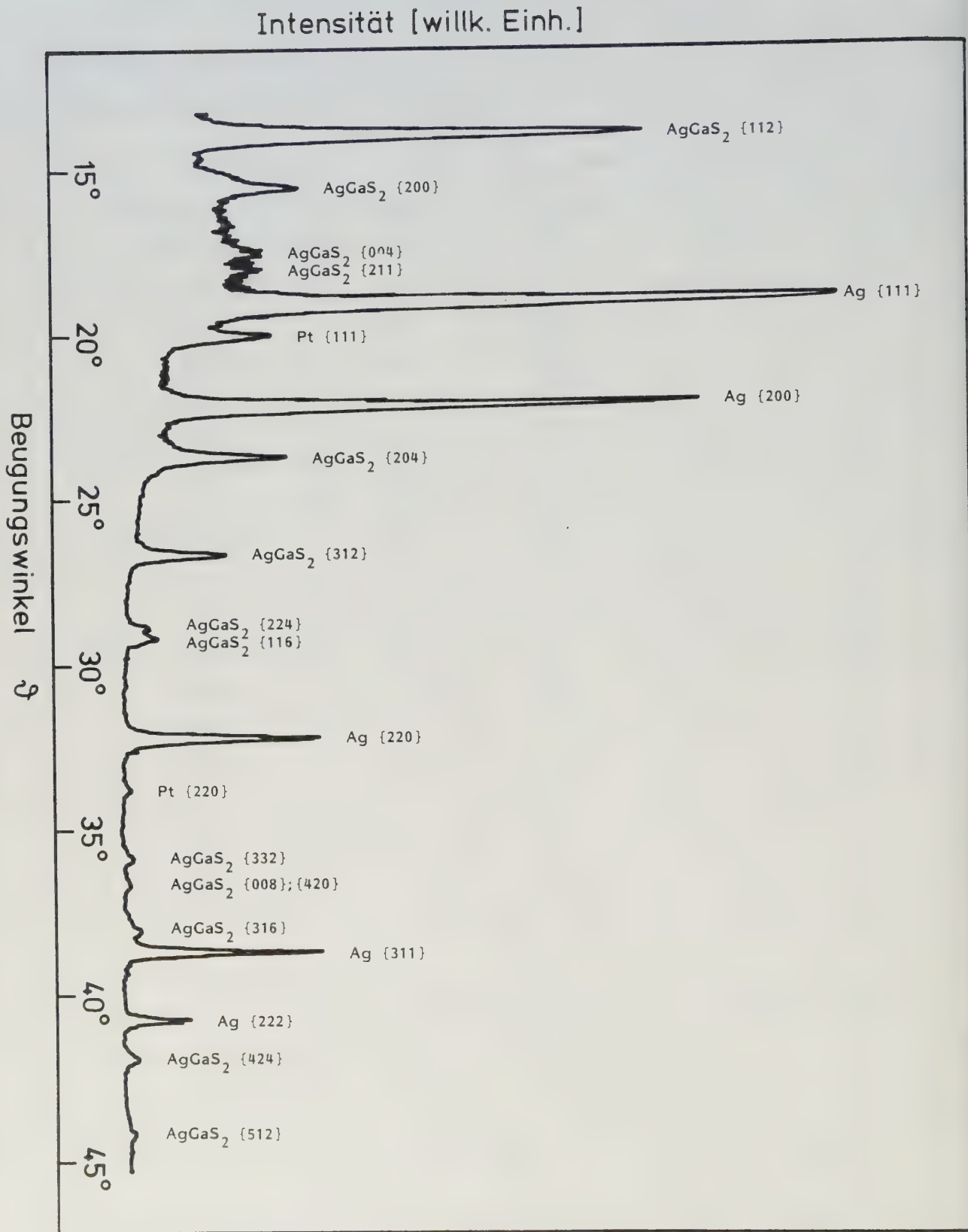


Tabelle 7 : d-Werte von zwei kristallisierten, gelben Schichten nach einer Vakuumtemperung bei 400 °C

1) Probe F 30 G (400 °C, Vakuum, 1,5 h), Dicke 1 µm

Linie	hkl	d _{exp} (Å)	d _{calc} (Å)	d _{exp} -d _{calc} (Å)
1	?	3,422		
2	112	3,192	3,193	- 0,001
3	?	3,049		
4	211	2,494	2,499	- 0,005
5	(220)*	-		
6	204	1,922	1,918	0,004
7	?	1,823		
8	312	1,719	1,717	0,002
9	?	1,654		
10	224	1,594	1,596	- 0,002
Gitterkonstanten: a = 5,759 Å ± 0,008 Å c = 10,29 Å ± 0,03 Å				

2) Probe F 83 B (400 °C, Vakuum, 3 h), Dicke 4 µm

Linie	hkl	d _{exp} (Å)	d _{calc} (Å)	d _{exp} -d _{calc} (Å)
1	101	4,844	5,002	- 0,158
2	?	3,369		
3	112	3,216	3,184	0,032
4	?	3,134		
5	211	2,467	2,481	- 0,014
6	220	2,018	2,021	- 0,003
7	204	1,911	1,917	- 0,006
8	312	1,709	1,706	0,003
9	224	1,594	1,592	0,002
Gitterkonstanten: a = 5,716 Å ± 0,009 Å c = 10,33 Å ± 0,04 Å				

*) Die {220}-Linie wurde von einer Eichlinie (Au, {200}) überstrahlt.

8.3 Linienverbreiterung der Röntgenreflexe

Die Linienbreite der beobachteten Reflexe beruht hauptsächlich auf Eigenschaften der hier verwendeten Guinierkammer und ist insbesondere mit dem flachen Einfallswinkel δ des Röntgenstrahls relativ zur Probenoberfläche, weniger mit Korngrößeneffekten verknüpft. Die Berechnung der einzelnen Beiträge zur Linienbreite folgt einer Arbeit von Hofmann und Jagodzinski (99), die Grundlage des hier gebrauchten Beugungsverfahrens ist. Auf die Angabe der Formeln im Detail und ihre Diskussion wird daher an dieser Stelle verzichtet. Es werden nur die zur Berechnung verwendeten Größen aufgeführt und die Ergebnisse in Abhängigkeit vom Glanzwinkel ϑ dargestellt. Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 42.

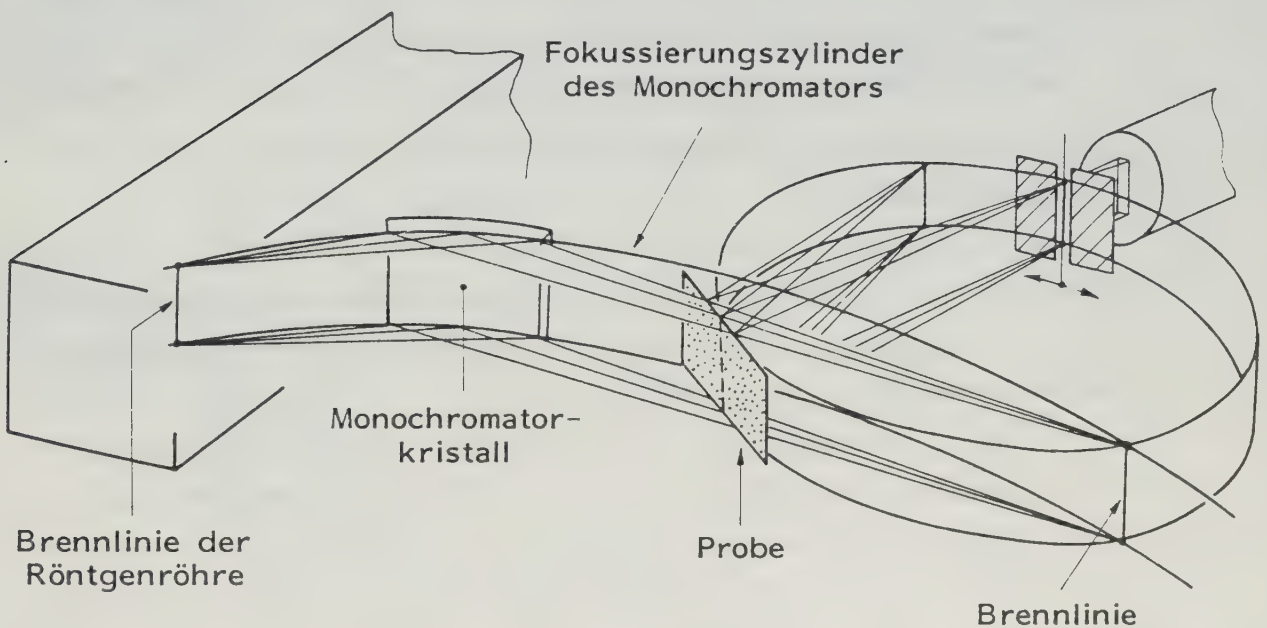


Abb. 42: Prinzipskizze der Guinierkammer.

Alle Aufnahmen wurden bei asymmetrischer Reflexion ($\delta \approx 90^\circ$) in Subtraktionsstellung gewonnen. Linienverbreiterungen unterliegen sowohl Einflüssen des Monochromator-Einkristalls wie auch der Probe selbst.

Die Gesamtlinienbreite setzt sich aus folgenden Einzelbeiträgen zusammen:

- l_{λ} Linienbreite infolge der chromatischen Dispersion der Röntgenlinie $\text{Cu K}\alpha_1$ in Subtraktionsstellung;
- l_t Linienbreite aufgrund der Beugung des Röntgenstrahls in einer Oberflächenschicht des Monochromators, deren Dicke durch die Eindringtiefe t , ungefähr 0,0067 mm für $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung (99), festgelegt wird;
- l_{GM} Linienbreite aufgrund des mit der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in den Monochromator verbundenen linearen Teilchengrößeneffektes;
- $l_{\Delta\tau}$ Linienbreite aufgrund von Ungenauigkeiten der Lage der Netzebenen im Monochromator-Einkristall;
- $l_{D + \Delta D}$ Linienbreite aufgrund der Probendicke D und Abweichungen der Probe von einer zylindrischen Form, die durch den Kameradurchmesser (Fokussierungszylinder $\varnothing = 114,6 \text{ mm}$) vorgeschrieben wird;
- l_G Linienbreite aufgrund der Teilchengröße G ($\equiv$ Korndurchmesser) in der Probe.

Alle Terme, die von Monochromatoreffekten herrühren, sind proportional zu $1/\sin \delta$, da die Linienbreite des schräg einfallenden Röntgenstrahls auf die Probenoberfläche projiziert wird. Auch $l_{D + \Delta D}$ ist eine Funktion des Winkels δ , da die vom Röntgenstrahl durchlaufene effektive Schichtdicke ebenfalls von der Einfallsrichtung abhängt. Nur die Verbreiterung aufgrund der Teilchengröße in der Probe ist von δ unabhängig. Die Linienbreite wird also zunehmen, wenn der Einfallswinkel des Röntgenstrahls verringert wird. Dies verdeutlicht Abb. 43, in deren oberem Teilbild die Gesamtlinienbreite Σl_i als Funktion des Glanzwinkels ϑ für verschiedene δ dargestellt ist. Im unteren Teilbild sind die einzelnen Beiträge l_i zur Linienbreite in Abhängigkeit von ϑ für einen festen Einstrahlwinkel $\delta = 5^\circ$ gezeigt. Zur Berechnung der l_i wurde eine Schichtdicke $D = 5 \mu\text{m}$ und ein Teilchendurchmesser von $0,1 \mu\text{m}$ angenommen. Der Monochromatorkristall der Guinierkammer, ein Ge-Einkristall, macht die einfallende $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durch Beugung an den $\{111\}$ -Flächen monochromatisch. Der Glanzwinkel des Kristalls beträgt $\vartheta_K = \arcsin(\lambda/2d) = 13,64^\circ$ für λ

$= 1,54 \text{ \AA}$ und $d_{\{111\}} = 3,266 \text{ \AA}$. Der zylindrisch gebogene Kristall wurde unter einem Winkel $\tau = 6,37^\circ$ gegen die $\{111\}$ -Ebene angeschliffen. Die Ungenauigkeit der Netzebenenlage $\Delta\tau$ wurde nach den Angaben von (99) zu $20''$ angenommen. Der Abstand von der Kristallmitte zur Fokallinie beträgt $b = 210 \text{ mm}$ und der Öffnungswinkel des Monochromators ist $\epsilon = 2^\circ$. Mit Hilfe dieser Größen wurden die in Abb. 43 graphisch dargestellten Kurven $l_i(\vartheta)$ berechnet. Die (in der Näherung Σl_i) abgeschätzte Gesamtlinienbreite stimmt mit der tatsächlich beobachteten Linienbreite überein.

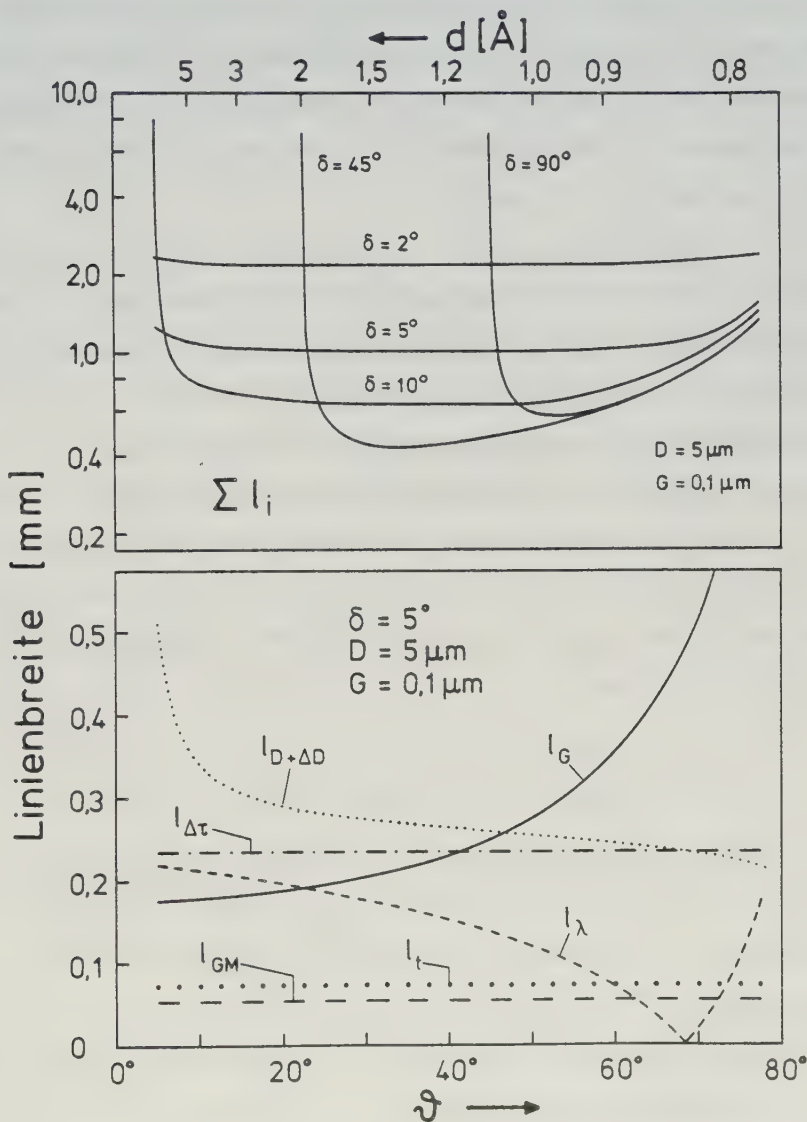


Abb. 43, oben: Gesamtlinienbreite als Funktion des Glanzwinkels ϑ bei verschiedenen Einfallsrichtungen des Röntgenstrahls;

unten: Einzelne Beiträge zur Linienbreite als Funktion des Glanzwinkels ϑ für eine feste Einfallsrichtung des Röntgenstrahls ($\delta = 5^\circ$).

8.4 Gültigkeitsbereich der Transmissionsformeln, Genauigkeit der Absorptionskonstanten und Falschlichtkorrektur

Bei der Auswertung von Transmissionsmessungen an dünnen Schichten auf transparentem Substrat sind die Auswirkungen von Interferenzen und Mehrfachreflexion an Grenzflächen zu berücksichtigen. Wegen der rauhen Oberfläche oder aufgrund von Inhomogenitäten des Brechungsindex traten bei polykristallinen Schichten nur in seltenen Fällen Interferenzerscheinungen auf. Bei amorphen Schichten und polierten Einkristallen konnten sie hingegen zur Schichtdickenbestimmung dienen. Um eine vereinfachte Auswertung ohne mathematische Berücksichtigung von Interferenzeffekten zu ermöglichen, wurde eine mittlere Transmissionskurve durch die Meßkurve gezeichnet.

Zur Herleitung (100) eines Ausdrucks für die Transmission einer einfachen, absorbierenden, dünnen Schicht auf einem nichtabsorbierenden, dünnen Substrat in einem nichtabsorbierenden Medium bei senkrechtem Lichteinfall geht man von den Fresnelschen Formeln aus. Bei Vernachlässigung der Terme, die zur Beschreibung von Interferenzen dienen, erhält man die folgende Beziehung zwischen der Transmission einer solchen Anordnung und der Absorptionskonstanten des Schichtmaterials, in der noch die Effekte der Mehrfachreflexion an allen Grenzflächen mitberücksichtigt werden:

$$T = \frac{32 n_o^2 n_s^2 (n^2 + k^2)}{a_1 \exp(\alpha d) + a_2 \exp(-\alpha d)} \quad ; \quad (A)$$

$$a_{1;2} = [(n_o \pm n)^2 + k^2] [(n_s^2 + n_o^2)(n_s^2 + n^2 + k^2) \pm 4 n_o n n_s^2] \quad ;$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad ;$$

T Transmission,

d Dicke der Probe,

α Absorptionskonstante der Probe,

k Absorptionsindex der Probe,

n Brechungsindex der Probe,

n_o Brechungsindex des umgebenden Mediums (Luft, $n_o = 1$),

n_s Brechungsindex des Substrates (Quarz oder Glas, $n_s = 1,5$),

λ Wellenlänge des einfallenden Lichtes .

Der Brechungsindex amorpher und kristalliner Schichten wurde näherungsweise für Photonenenergien oberhalb der Bandlücke $n = 3,1$ gesetzt. Der Gebrauch eines konstanten Wertes ist dadurch gerechtfertigt, daß sich n in ternären Chalkopyrit-Verbindungen bei Raumtemperatur nicht so stark mit der Wellenlänge ändert (9), und daß bei niedriger Transmission Ungenauigkeiten des Brechungsindex oder des Reflexionsvermögens den berechneten α -Wert nicht so sehr verfälschen. Für Energien unterhalb von E_g wurde $n = \langle n \rangle = (n^{(o)} + n^{(e)})/2$ gleich dem Mittelwert der Brechungsindizes für ordentliches (o) und außerordentliches (e) Licht gesetzt. Da bei hoher Transmission Reflexionsverluste eine große Rolle spielen, war es sinnvoll, die in diesem Bereich bekannten Werte (42) für n zu benutzen.

Bei freitragenden Proben (Einkristalle $d \geq 80 \mu\text{m}$) entfallen Reflexionsverluste durch das Substrat. Im Medium mit $n_o = 1$, bei senkrechtem Lichteinfall und bei solchen Schichtdicken, bei denen wegen der nichtverschwindenden Breite des Lichtspektrums keine Interferenzerscheinungen auftreten, gilt unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexion an den Grenzflächen der folgende Zusammenhang zwischen der Transmission der Probe und der Absorptionskonstanten:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \cdot \exp(-2\alpha d)} \quad (B)$$

$$R \approx \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

Die Höhe des Reflexionskoeffizienten R wurde aus der Reflexionskurve in Abb. 44 abgelesen. Das fehlende Stück ($2,5 \text{ eV} \leq h\nu \leq 3,1 \text{ eV}$) zwischen den aus den Brechungsindizes (42) berechneten Reflexionskoeffizienten und den von Austinat et al. (101) bei Raumtemperatur gemessenen Werten wurde durch eigene Reflexionsmessungen an einem 1,5 mm dicken Einkristall für senkrecht zur c -Achse polarisiertes Licht ergänzt. Die Reflexionskurve zeigt auch, daß die Wahl für $n = 3,1$ durch die Messung einigermaßen gerechtfertigt ist.

Im nächsten Abschnitt sollen Fragen der Genauigkeit der Bestimmung der Absorptionskonstanten aus den gemessenen Transmissionskurven

mit Hilfe der Gleichungen (A) und (B) diskutiert werden *). Wir wollen in diesem Zusammenhang noch den Grenzfall $\alpha d \rightarrow \infty$ betrachten, für den der zweite Term im Nenner von (B) verschwindet, so daß die einfache Transmissionsformel (ohne Berücksichtigung von Mehrfachreflexion) approximiert wird:

$$T = (1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha d) \quad (C)$$

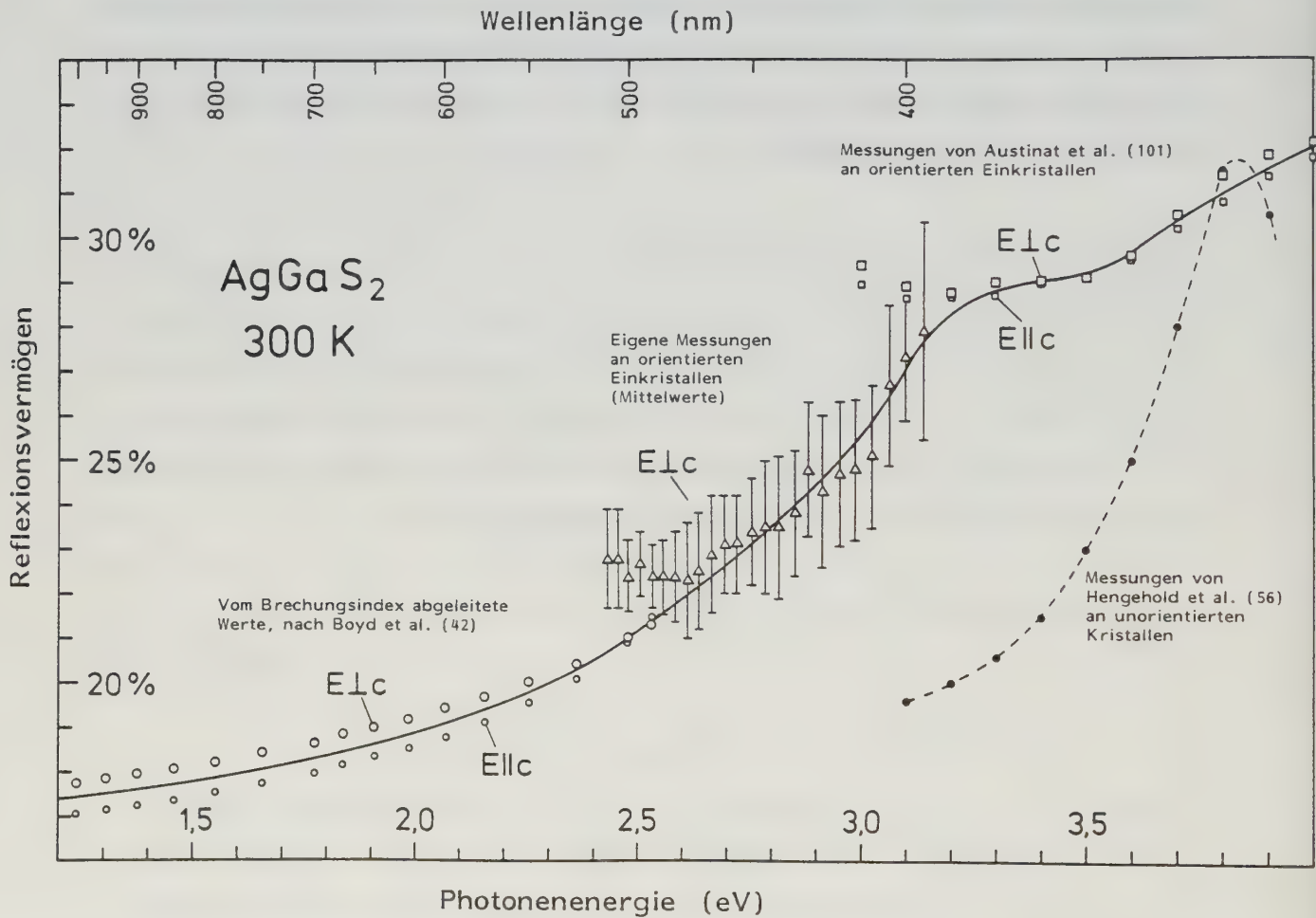


Abb. 44: Reflexionsvermögen von AgGaS₂-Einkristallen bei 300 K.

*) Da die Gleichungen nicht nach α aufgelöst werden können, wurde die Absorptionskonstante mit einem iterativen Verfahren numerisch berechnet.

Man erhält unterschiedliche Werte für die Absorptionskonstante, je nachdem, welche der drei Formeln A, B oder C zur Auswertung benutzt wird. Dies verdeutlicht Abb. 45. Wesentliche Unterschiede treten bei $\alpha d \leq 0,1$ auf. Mit zunehmender Absorption nähern sich die Ergebnisse jedoch an, da Mehrfachreflexion und Reflexionsverluste durch das Substrat immer kleiner im Verhältnis zur Absorption in der Schicht werden. Wir unterscheiden daher drei Bereiche. In den Bereichen I und III ändert sich die Transmission nur wenig mit der Absorptionskonstanten. Im Bereich II findet nahezu der gesamte Abfall der Transmission auf einer Länge von fast zwei Zehnerpotenzen in α statt. Absorptionsbestimmungen in den Bereichen I und III erfordern deshalb eine hohe Genauigkeit der Transmissionsmessungen, Anforderungen, denen die hier verwendete Apparatur nicht genügt.

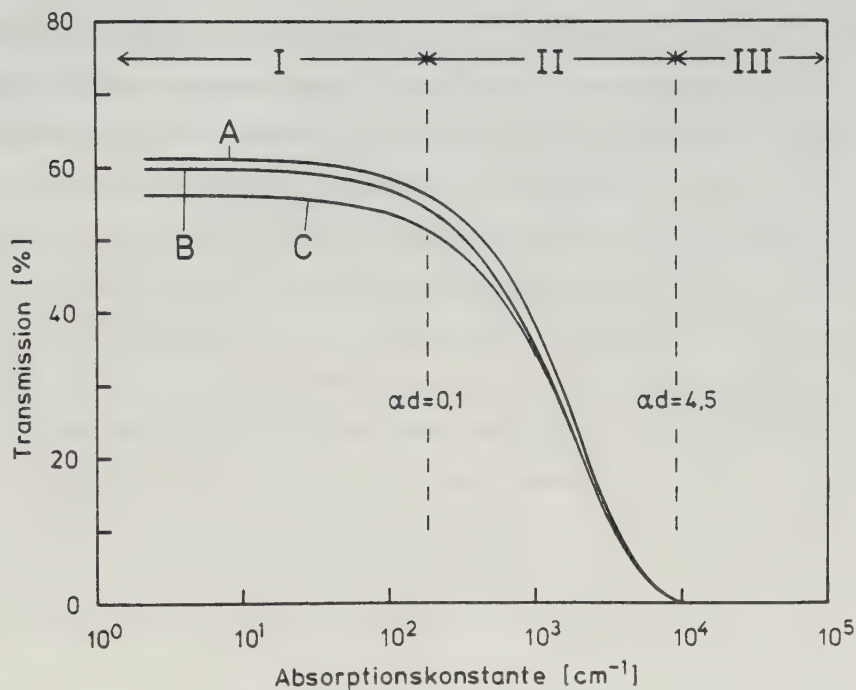


Abb. 45: Der durch die Formeln (A), (B) und (C) gegebene Zusammenhang zwischen Transmission und Absorptionskonstante einer Probe für $d = 5 \mu\text{m}$; $R = 0,25$; $n = 3$; $\lambda = 600 \text{ nm}$.

Zusätzlich verlangt die Auswertung von Messungen im Bereich I die genaue Kenntnis der Reflexionsverluste. Es ist einfacher, durch Änderung der Probendicke um das Zehnfache, den Bereich II in den gewünschten Absorptionsbereich zu verschieben. Da der mit einer ein-

zigen Probe meßbare Absorptionsbereich etwa zwei Größenordnungen umfaßt, werden sich die gemessenen Kurvenstücke zum Teil überlappen. Hierdurch bietet sich eine Kontrollmöglichkeit zur Vermeidung systematischer Fehler bei Messung und Auswertung.

Bei etwa 1 % Transmission können Falschlichtanteile störend wirken. Die zusätzliche Intensität täuscht dann ein schnelles Abknicken der Funktion $\alpha(h\nu)$ vor, obwohl die Absorptionskonstante in Wirklichkeit steil ansteigt. Um α auch bei kleiner Transmission noch sicher bestimmen zu können, wurde eine Falschlichtkorrektur wie folgt durchgeführt. Abb. 46 zeigt die am Doppelmonochromator erhaltene Original-Meßkurve (Intensität als Funktion der Wellenlänge). Bei kurzen Wellenlängen begann die gemessene Intensität zuerst langsam zu, bis bei einer bestimmten Wellenlänge plötzlich ein steiler Anstieg erfolgte. Die schwache Intensitätszunahme ist auf Falschlicht zurückzuführen, in unserem Falle im Doppelmonochromator gestreutes Licht mit einer anderen Wellenlänge, das von der Probe nicht absorbiert wird. Der Nachweis wurde geführt, indem zunächst eine schwarze Pappe in den Strahlengang gebracht wurde, so daß kein Licht aus dem Monochromator durch die Probe auf den Detektor fallen konnte. Durch diese Maßnahme wurde der "Nullpunkt" der gesamten Apparatur inklusive Nachweiselektronik festgelegt. Nach Entfernung der Pappe wurde ein Interferenzfilter mit der in Abb. 46 eingezeichneten Durchlaßkurve zusätzlich zur Probe in den Strahlengang ge-

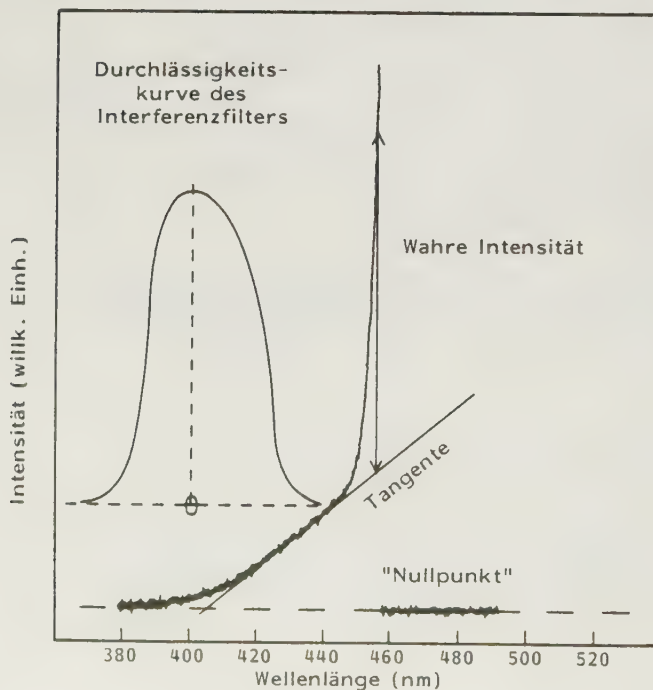


Abb. 46: Original-Meßkurve $I(\lambda)$ zur Erläuterung der Falschlichtkorrektur.

bracht. Von der Probe durchgelassenes Falschlicht wird vom Interferenzfilter absorbiert. Das vom Interferenzfilter durchgelassene Licht wird aber nur dann von der Probe absorbiert, wenn ihre Transmission in diesem Bereich wirklich Null ist. Die mit dieser Anordnung gemessene Intensität entsprach tatsächlich dem vorher markierten Nullpunkt. Zum Abzug des Falschlichtanteils wurde die flach ansteigende Kurve durch Anlegen einer Tangente in der Nähe des "Knickpunktes" extrapoliert. Die Differenz zwischen der gemessenen Intensität und der Tangente entspricht der wirklichen Transmission der Probe. Eine Korrektur dieser Art ist nur bei steilen Absorptionskanten zweckmäßig, da andernfalls die Stelle, an die eine Tangente zu legen ist, nicht erkannt wird. Der Knick war noch bei $5\text{ }\mu\text{m}$ dicken AgGaS_2 -Proben gut zu erkennen.

Bei Transmissionsmessungen an AgGaS_2 -Einkristallen mit polarisiertem Licht kann die optische Aktivität dieses Materials ebenfalls zu Falschlichtanteilen führen. Strahlt man nämlich mit linear polarisiertem Licht $E \parallel c$ senkrecht zur $\{100\}$ -Fläche ein, so erhält man durch die Drehung der Polarisationsebene auch eine Komponente $E \perp c$, deren Höhe sich nach der Wellenlänge und der durchlaufenden Schichtdicke richtet. Die Drehung verschwindet nur, wenn die Kristalle in $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert werden. Da es unmöglich ist, ganz exakte $\{110\}$ -Schnitte anzufertigen und die Meßapparatur ohnehin einen bestimmten Öffnungswinkel besitzt, wird der k -Vektor nie genau parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung zeigen (bei großen Öffnungswinkeln sind Abweichungen bis zu 10° möglich). Dadurch entstehen immer Komponenten von E mit der unerwünschten Polarisationsrichtung. Für eine Messung von α für $E \perp c$ spielen die Anteile $E \parallel c$ kaum eine Rolle, da $\alpha_{\parallel} \gg \alpha_{\perp}$. Dagegen kann im Bereich geringer Transmission für die Polarisationsrichtung $E \parallel c$ durch die Drehung ein hoher Falschlichtanteil entstehen, der von der nicht absorbierten Strahlung $E \perp c$ herrührt. Diesen Effekt kann man jedoch berücksichtigen, wenn man weiß, daß die Absorptionskante sehr steil verläuft. In diesem Fall kann die eben beschriebene Falschlichtkorrektur zur Bestimmung der richtigen Absorptionswerte dienen.

Literaturhinweise

- (1) R.M. Schaffert,
"Electrophotography", Focal Press Ltd., 1975
- (2) H. Matthes, R. Viehmann, N. Marschall,
Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 237
- (3) H. Matthes, R. Viehmann, N. Marschall, P. Korczak,
J. Phys. (France) 36 (1975) C3-105
- (4) Phil Won Yu, J. Manthuruthil, Y.S. Park,
J. Appl. Phys. 45 (1974) 3694
- (5) N. Marschall, priv. Mitteilung
- (6) B. Tell, H.M. Kasper,
Phys. Rev. B4 (1971) 4455
- (7) J.C. Mikkelsen, Jr., H. Kildal,
J. Appl. Phys. 49 (1978) 426
- (8) I.V. Bodnar, Yu.V. Voroshilov, A.G. Karoza,
G.F. Smirnova, V.A. Khudolii,
Inorg. Mater. 15 (1979) 597
- (9) J.L. Shay, J.H. Wernick,
"Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic Properties, and Applications", Pergamon Press, Oxford 1975
- (10) S. Wagner,
in G.D. Holah (Ed.), "Ternary Compounds 1977",
Inst. Phys. Conf. Ser. 35 (1977) 205
- (11) S. Wagner,
in J.I. Pankove (Ed.), "Topics in Applied Physics",
Vol. 17, Springer 1977, p. 171
- (12) L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari, G.A. Sanborn,
J. Appl. Phys. 46 (1975) 4865
- (13) H.L. Hwang, C.C. Tu, J.S. Maa, C.Y. Sun,
Sol. Energy Mater. 2 (1980) 443
- (14) L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari, F.R. White, G.A. Sanborn,
J. Vak. Sci. & Technol. 13 (1976) 139
- (15) A.F. Fray, P. Lloyd,
Thin Solid Films 58 (1979) 29
- (16) H. Neumann, E. Nowak, B. Schumann, G. Kühn,
Thin Solid Films 74 (1980) 197

- (17) L.L. Kazmerski, Y.J. Juang,
J. Vac. Sci. & Technol. 14 (1977) 769
- (18) H. Neumann, B. Schumann, D. Peters, A. Tempel, G. Kühn,
Krist. & Techn. 14 (1979) 379
- (19) H. Neumann, W. Hörig, V. Savelev, J. Lagzdonis,
B. Schumann, G. Kühn,
Thin Solid Films 79 (1981) 167
- (20) E. Elliot, R.D. Tomlinson, J. Parkes, M.J. Hampshire,
Thin Solid Films 20 (1974) 25
- (21) J.P. Hönigschmid, P. Pscheid, E. Bucher,
Proc. Int. Conf. Photovoltaic Solar Energy, Luxembourg,
27-30 Sept. 1977, Reidel, Dordrecht 1977, p. 1287
- (22) W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, G. Kühn,
Thin Solid Films 52 (1978) 67
- (23) B. Schumann, C. Georgi, A. Tempel, G. Kühn, Nguyen Van Nam,
Thin Solid Films 52 (1978) 45
- (24) B. Schumann, A. Tempel, C. Georgi, G. Kühn,
Thin Solid Films 70 (1980) 319
- (25) R. Durný, A.E. Hill, R.D. Tomlinson,
Thin Solid Films 69 (1980) L11
- (26) H. Neumann, E. Nowak, B. Schumann, A. Tempel, G. Kühn,
Krist. & Techn. 15 (1980) 61
- (27) W. Hörig, H. Neumann, B. Schumann, G. Kühn,
phys. stat. sol. (b) 85 (1978) K57
- (28) B. Schumann, A. Tempel, G. Kühn, H. Neumann,
Nguyen Van Nam, T. Hänsel,
Krist. & Techn. 13 (1978) 1285
- (29) H. Neumann, W. Hörig, E. Reccius, H. Sobotta,
B. Schumann, G. Kühn,
Thin Solid Films 61 (1979) 13
- (30) B. Schumann, A. Tempel, G. Kühn, H. Neumann,
D. Peters, W. Hörig,
Krist. & Techn. 14 (1979) 665
- (31) F.R. White, A.H. Clark, M.C. Graf, S.P. Grindle,
J. Vac. Sci. & Technol. 16 (1979) 287
- (32) J. Shewchun, J.J. Loferski, A. Wold, R. Arnott, E.A. De Meo,
R. Beaulieu, C.C. Wu, H.L. Hwang,
11th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. Scottsdale Ariz., USA,
6-8 May 1975 (New York, USA: IEEE 1975), p. 482

- (33) S.P. Grindle, Ch.W. Smith, S.D. Mittleman,
Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 24
- (34) H.L. Hwang, C.L. Cheng, L.M. Liu, Y.C. Liu, C.Y. Sun,
Thin Solid Films 67 (1980) 83
- (35) J. Piekoszewski, J.J. Loferski, R. Beaulieu, B. Roessler,
J. Shewchun,
14th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., San Diego, USA, 1980, p.980
- (36) J. Piekoszewski, J.J. Loferski, R. Beaulieu, J. Beall,
B. Roessler, J. Shewchun,
Sol. Energy Mater. 2 (1980) 363
- (37) B. Pamplin, R.S. Feigelson,
Thin Solid Films 60 (1979) 141
- (38) M. Górska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler,
Sol. Energy Mater. 1 (1979) 313
- (39) M. Górska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler, J. Beall,
Sol. Energy Mater. 2 (1980) 343
- (40) M. Górska, R. Beaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler,
Thin Solid Films 67 (1980) 341
- (41) R.D. Tomlinson, D. Omezi, J. Parkes, M.J. Hampshire,
Thin Solid Films 64 (1979) L3
- (42) G. Boyd, H.M. Kasper, J.H. McFee,
IEEE J. Quantum Electron. QE-7 (1971) 563
- (43) M.V. Hobden,
Acta Cryst. A24 (1968) 676
- (44) W.J. Anderson, Phil Won Yu, Y.S. Park,
Opt. Commun. 11 (1974) 392
- (45) N.F.M. Henry, K. Loudsdale, (Ed.),
International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, p. 212,
Kynoch Press, Birmingham 1952
- (46) G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz,
"Properties of the Thirty-Two Point Groups", M.I.T. Press,
Cambridge, Mass. 1963
- (47) A.S. Poplavnoi, Y.I. Polygalov, A.M. Ratner,
Sov. Phys. J. 17 (1974) 1495
- (48) Y.I. Polygalov, A.S. Poplavnoi, A.M. Ratner,
J. Phys. (France) 36 (1975) C3-129
- (49) B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper,
Phys. Rev. B6 (1972) 3008

- (50) B. Tell, H.M. Kasper,
Phys. Rev. B4 (1971) 4455
- (51) Phil Won Yu, W.J. Anderson, Y.S. Park,
Solid State Commun. 13 (1973) 1883
- (52) J.J. Hopfield,
J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) 97
- (53) J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone,
Phys. Rev. B5 (1972) 5003
- (54) M.J. Luciano, C.J. Vesely,
Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 60
- (55) S. Kono, M. Okusawa,
J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 1301
- (56) R.L. Hengehold, F.L. Pedrotti,
J. Appl. Phys. 46 (1975) 5202
- (57) J. Austinat, H. Nelkowski, W. Schrittenlacher,
Solid State Commun. 37 (1980) 285
- (58) H.J. von Bardeleben, C. Schwab, C. Scharager, J.C. Müller,
P. Siffert, R.S. Feigelson,
phys. stat. sol. (a) 58 (1980) 143
- (59) R.H. Bube,
"Photoconductivity of Solids", Wiley, New York 1960
- (60) D.T. Guseinov, N.E. Gasanov, R.Kh. Nani,
Izv. Akad. Nauk Az. SSR Ser. Fiz.-Tekh. & Mat. Nauk (USSR)
3 (1980) 74
- (61) D.S. Chemla, P.J. Kupecek, D.S. Robertson, R.C. Smith,
Opt. Commun. 3 (1971) 29
- (62) R.S. Feigelson,
J. Phys. (France) 36 (1975) C3-57
- (63) R.K. Route, R.J. Raymakers, R.S. Feigelson,
J. Crystal Growth 29 (1975) 125
- (64) G. Grabe, M. Milleville,
DPG- Frühjahrstagung 1980, HL 14, Freudenstadt
- (65) R.P. Stratton, W.J. Kitchingman,
Acta Cryst. 17 (1964) 1471
- (66) ASTM-Kartei 28-432
- (67) ASTM-Kartei 4-0783

- (68) E.A. Owen, V.W. Rowlands,
J. Inst. Met. 66 (1940) 361
- (69) W. Hume-Rothery, K.W. Andrews,
J. Inst. Met. 68 (1942) 133
- (70) G. Brandt, V. Krämer,
Mater. Res. Bull. 11 (1976) 1381
- (71) ASTM-Kartei 28-431
- (72) H.W. King, T.B. Massalski,
Phil. Mag. 6 (1961) 669
- (73) ASTM-Kartei 25-351
- (74) S.C. Abrahams, J.L. Bernstein,
J. Chem. Phys. 59 (1973) 5415
- (75) G. Brandt, A. Räuber, J. Schneider,
Solid State Commun. 12 (1973) 481
- (76) P.J. Kupecek, C.H. Schwartz, D.S. Chemla,
IEEE J. Quantum Electron. QE-10 (1974) 546
- (77) H.W. Spieß, U. Haeberlen, G. Brandt, A. Räuber, J. Schneider,
phys. stat. sol. (a) 62 (1974) 183
- (78) ASTM-Kartei 27-615
- (79) P. Kistajah, Y.C. Venudhar, K. Sathyanarayana Murthy,
Leela Iyengar, K.V. Krishna Rao,
J. Mater. Sci. 16 (1980) 1417
- (80) ASTM-Kartei 14-72
- (81) P. Koreczak, C.B. Staff,
J. Crystal Growth 24/25 (1974) 386
- (82) E.A. Davis, N.F. Mott,
Phil. Mag. 22 (1970) 903
- (83) F. Moser, F. Urbach,
Phys. Rev. 102 (1956) 1519
- (84) W. Martienssen,
J. Phys. Chem. Solids 2 (1957) 257
- (85) J.A. Venables, G.L. Price,
in J.W. Matthews (Ed.), "Epitaxial Growth", Part B,
Acad. Press, New York 1975, p. 381
- (86) E. Krikorian, R.J. Sneed,
Astrophys. & Space Sci. 65 (1979) 129

- (87) B. Segall, D.T.F. Marple,
in M. Aven, J.S. Prener, (Ed.), "Physics and Chemistry of
II-VI-Compounds", North Holland, Amsterdam 1967, Ch. 7
- (88) B. Thomas, Dissertation, Frankfurt am Main 1980
- (89) E. Mohler, B. Thomas,
Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 543
- (90) J.D. Dow, D. Redfield,
Phys. Rev. B5 (1972) 594
- (91) F. Stöckmann,
Halbleiterprobleme VI (1961) 279,
F. Sauter (Ed.), Vieweg, Braunschweig
- (92) M.A. Lampert,
Phys. Rev. 103 (1956) 1648
- (93) T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki,
Inst. Phys. Conf. Ser. 38 (1978) 142
- (94) R. Nitsche,
Festkörperprobleme VIII (1968) 42,
F. Sauter (Ed.), Vieweg, Braunschweig
- (95) W.N. Honeyman, K.H. Wilkinson,
J. Phys. D4 (1971) 1182
- (96) F. Kohlrausch,
"Praktische Physik", Band 1, Teubner, Stuttgart,
21. Aufl., 1960, p. 265
- (97) N.F.M. Henry, K. Loudsdale, (Ed.),
International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, p.252,
Kynoch Press, Birmingham 1952
- (98) ASTM-Kartei 4-0784
- (99) E.G. Hofmann, H. Jagodzinski,
Z. Metallk. 46 (1955) 601
- (100) H. Mayer,
"Physik dünner Schichten", Teil 1, Wissenschaftliche
Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1950, p. 168
- (101) H. Nelkowski, J. Austinat, priv. Mitteilung

Diese Arbeit wurde im Forschungsinstitut von AEG-TELEFUNKEN in Frankfurt am Main durchgeführt. Ihre Förderung verdanke ich meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. J. Hesse (jetzt Direktor des Fraunhofer-Instituts für Physikalische Meßtechnik in Freiburg), Herrn Professor Dr. W. Martienssen (Direktor des Physikalischen Instituts der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main) und Herrn Dr. F. Schneider (Direktor des Forschungsinstituts von AEG-TELEFUNKEN in Frankfurt am Main). Herr Dr. N. Marschall und Herr Universitäts-Dozent Dr. H. Preier (jetzt Fraunhofer-Institut für Physikalische Meßtechnik in Freiburg) haben mir durch anregende Diskussionen sehr geholfen. Teile der praktischen Arbeiten wurden von Herrn Dr. H.-W. Grüninger (Guinieraufnahmen), Herrn G. Grabe (Rasterelektronenmikroskop, Elektronenstrahl-Mikrosonde), Frau D. Martini (Herstellung der Sputterschichten), Herrn Dr. W. Schaper (Thermowaage), Herrn H. Pilz (Atomabsorptionsspektroskopie), Frau U. Groß (Elektronenstrahl-Mikrosonde), Herrn W. Eichhorst (mechanische Arbeiten), Frau E. Lischka (Zeichnungen) und Herrn H. Grötsch (Photographien) übernommen.

Die Einkristall-Dünnschliffe wurden in der Kristallpräparation des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung in Stuttgart unter Herrn Kisela angefertigt. Zur Durchführung der Messungen standen mir zusätzlich Einrichtungen am Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zur Verfügung.

Für ihre Mithilfe am Zustandekommen dieser Arbeit möchte ich allen Beteiligten meinen Dank aussprechen.

L e b e n s l a u f

Am 21. April 1949 wurde ich in Uelzen (Niedersachsen) geboren als Sohn des Architekten Dipl.-Ing. Klaus von Campe und seiner Frau Ursula, geb. Strobell.

Die Volksschule besuchte ich in der Zeit von 1956 bis 1960 und wechselte danach auf den altsprachlichen Zweig des Kaiserin-Friedrich-Gymnasiums in Bad Homburg v.d.H. über. Nach dem Abitur im Juni 1969 studierte ich Physik an der Johann Wolfgang Goethe - Universität in Frankfurt am Main. Die Diplom-Vorprüfung legte ich im Februar 1972 ab.

Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Herstellung von Galliumphosphid-Kristallen nach dem Synthesis Solute Diffusion-Verfahren" fertigte ich bei Professor Dr. J. Hesse im Forschungsinstitut von AEG-Telefunken in Frankfurt am Main an. Im Februar 1975 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung.

Danach begann ich auf Anregung von Professor Hesse mit den Arbeiten zu meiner Dissertation, die ich wiederum im Frankfurter Forschungsinstitut von AEG-Telefunken durchführte. Während dieser Zeit nahm ich außerdem eine Tätigkeit als akademischer Tutor am Lehrstuhl von Professor Dr. W. Martienssen wahr. Meine Forschungsarbeiten fallen in die Bereiche der Festkörpertechnologie und Festkörperphysik.

Meine akademischen Lehrer waren Professor Dr. J. Hesse, Professor Dr. W. Martienssen, Professor Dr. F. Granzer, Professor Dr. J. Kummer, Professor Dr. E. Mohler, Dr. W. Aßmus, Professor Dr. P. Fulde, Professor Dr. N. Adasch und Professor Dr. H. Bock.

